

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Т. А. Шичкова

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

В 2-х частях
Часть 2. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
(V семестр обучения)

Тексты лекций
для студентов специальностей
1-48 01 05 «Химическая технология
переработки древесины»,
1-57 01 03 «Биоэкология»

Минск 2016

УДК [544+544.77](075.8)
ББК 24.5:24.6я73
Ш65

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра физической химии
Белорусского государственного университета
(кандидат химических наук, профессор кафедры *Т. А. Савицкая*);
кандидат химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок
Научно-исследовательского института физико-химических проблем
Белорусского государственного университета *Л. И. Степанова*

Шичкова, Т. А.

Ш65 Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Ч. 2. Физическая и коллоидная химия (V семестр обучения) : тексты лекций для студентов специальностей 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины», 1-57 01 03 «Биоэкология» / Т. А. Шичкова. – Минск : БГТУ, 2016. – 335 с.

Тексты лекций, представленные в данной части издания, включают теоретический материал по разделам «Электрохимия» и «Кинетика» физической химии, а также по основным темам коллоидной химии, читаемый в V семестре по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» студентам 3-го курса очной формы обучения специальностей 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» и 1-57 01 03 «Биоэкология».

Материал, изложенный в текстах лекций, может быть полезен для студентов всех специальностей, изучающих дисциплины «Физическая химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы», при подготовке к лекционным, лабораторным, практическим занятиям, а также к зачету и экзамену.

Первая часть текстов лекций вышла в свет в 2013 году.

УДК [544+544.77](075.8)
ББК 24.5:24.6я73

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2016
© Шичкова Т. А., 2016

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

(продолжение весеннего семестра)

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Тема: ПОНЯТИЕ «ЭЛЕКТРОД». ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

§ 1. Виды межфазных потенциалов

Если две фазы α и β имеют заряженные частицы, то при контакте этих двух фаз на границе раздела происходит переход или перераспределение заряженных частиц: ионов, электронов, дипольных молекул. В результате каждая из фаз приобретает заряд определенного знака или свой *электрический потенциал* φ , а на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой – ДЭС, в котором, как в конденсаторе, есть две обкладки из противоположных зарядов. Появление ДЭС характеризуется наличием определенного скачка, или разности, электрических потенциалов в двух фазах. Эту разность электрических потенциалов на границе проводящих фаз называют *межфазным или гальвани-потенциалом* $\Delta\varphi$. Таким образом, **межфазный (гальвани) потенциал представляет разность электрических потенциалов между любой точкой фазы β и любой точкой фазы α :**

$$\Delta\varphi(\beta, \alpha) = \varphi^\beta - \varphi^\alpha. \quad (1.1)$$

В зависимости от природы граничащих фаз, т. е. природы носителей заряда, различают следующие виды межфазных потенциалов:

- **контактный**, если он возникает при контакте двух электро-
нопроводящих фаз, например двух металлов $Me_1 - Me_2$. В этом случае направление перехода электронов определяется работой выхода электрона e : электрон переходит в тот металл, где работа его выхода больше. Таким образом, возникает контактная разность потенциалов;

- **диффузионный**, если ДЭС возникает на границе двух ионопроводящих фаз или электролитов, причем как твердых, так и в виде растворов. Электролиты могут быть разными по природе либо одинаковыми, но отличающимися концентрациями (активностями) и подвижностями ионов. Ионы будут переходить (диффундировать) в тот раствор, где их концентрация (активность) меньше;

- **электродный**, если электронопроводящая фаза (металл или полупроводник) граничит с ионным проводником (электролитом). Возникающий в этом случае межфазный, а точнее электродный, потенциал имеет наибольшее практическое значение, так как может достигать практически значимой величины по сравнению с другими видами межфазных потенциалов [1, 2].

§ 2. Понятие «электрод». Механизмы возникновения электродного потенциала

Систему, где в контакте находится электронопроводящая фаза (проводник 1 рода) и ионопроводящая фаза (проводник 2 рода), называют **электродом** (или **полуэлементом**).

Примером простейшего электрода является металл, опущенный в раствор электролита, содержащий ионы данного металла. На границе этих фаз возникает двойной электрический слой, т. е. появляется разность электрических потенциалов, которую в данном случае называют **электродным потенциалом**. Схема записи любого электрода предполагает черту, обозначающую границу раздела фаз, справа от которой пишется химический состав электронопроводящей фазы (твердой фазы), а слева – состав электролита (в лабораторном варианте это раствор). Для предложенного электрода схема записи и общий вид электрода представлены на рис. 1.1.

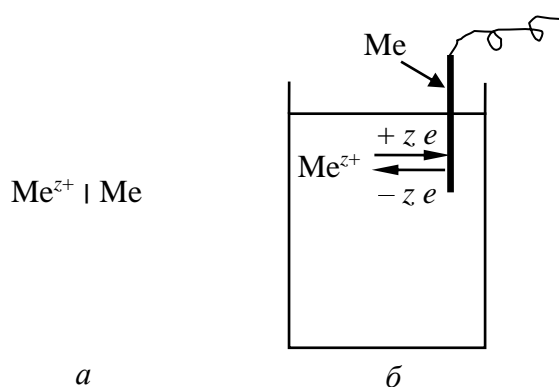


Рис. 1.1. Схема записи (а) и общий вид электрода (б)

Существует несколько основных механизмов возникновения электродного потенциала:

- механизм **ионного обмена**, когда наблюдается переход части ионов из металла в раствор или обратно. Например, при переходе ионов в раствор процесс изображают следующей реакцией:



Очевидно, что в последнем случае электроны остаются в твердой фазе (на поверхности) и она заряжается отрицательно (рис. 1.2, а);

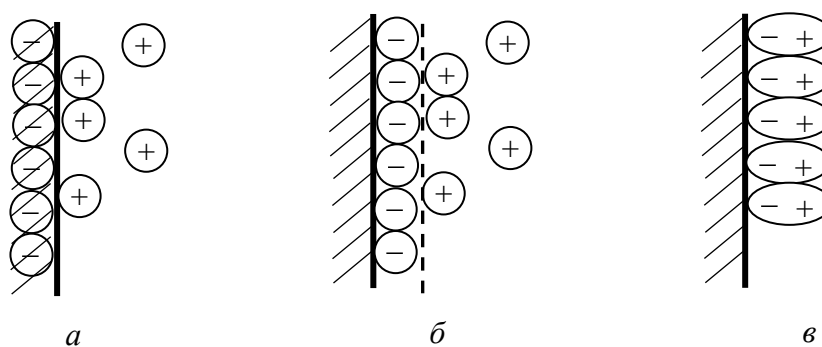


Рис. 1.2. Характер распределения заряженных частиц в результате:

а – ионного обмена (если в раствор переходят катионы);

б – специфической адсорбции, например, анионов
(включаются в ионную решетку,

штрихпунктирная линия – граница раздела фаз);

в – ориентации дипольных молекул

- механизм **специфической адсорбции** ионов осуществляется, когда ионы определенного знака адсорбируются на твердой поверхности, причем силами химической, а не электростатической природы. На рис. 1.2, б представлен ДЭС при адсорбции анионов;

- механизм образования электродного потенциала в результате **ориентации и адсорбции полярных молекул** у поверхности раздела фаз. В этом случае ДЭС образуется концами дипольных молекул, причем положительно заряжается та фаза, у которой выше диэлектрическая проницаемость ϵ . Например, на границе «стекло – H_2O » характер ДЭС можно представить так, как изображено на рис. 1.2, в.

Как видно из приведенных примеров, в последних двух случаях ДЭС полностью лежит в жидкой фазе.

Отметим, что все три механизма возникновения электродного потенциала часто реализуются одновременно, т. е. могут сопутствовать друг другу [2–4].

§ 3. Причины перехода заряженных частиц

Энергетическое состояние любых заряженных частиц характеризуется электрохимическим потенциалом $\mu_i^{э/х}$ (вспомним, что поведение вещества с незаряженными частицами характеризуется химическим потенциалом μ_i). В соответствии с известным термодинамическим принципом направленность перехода вещества из одной фазы в другую (теория фазового равновесия) определяется величиной химического потенциала. Очевидно, что в случае заряженных частиц критерием направленности процесса перехода будет величина электрохимического потенциала. Поэтому различие в величине $\mu_i^{э/х}$ заряженных частиц i -го вида является причиной их перехода из одной фазы в другую и образования ДЭС.

Электрохимический потенциал i -го вида заряженных частиц определяется по формуле

$$\mu_i^{э/х} = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (1.2)$$

где μ_i – химическая составляющая, или химический потенциал i -го вида заряженных частиц в данной фазе (энергия взаимодействия одного моля заряженных частиц с их окружением);

$z_i F \varphi$ – электрическая составляющая, или электрическая энергия i -го вида заряженных частиц (энергия взаимодействия одного моля заряженных частиц с электрическим полем).

В свою очередь электрическая составляющая включает:

z_i – зарядовое число, или заряд частицы. Величина z_i имеет знак и показывает, сколько положительных или отрицательных элементарных зарядов имеет одна частица данного вида. Например, для ионов Cu^{2+} величина $z_i = +2$ элем. зар./част.;

F – число Фарадея;

φ – электрический потенциал в данной фазе, а точнее в той точке поля, где находится заряженная частица (φ – это работа по переносу элементарного заряда из бесконечности в вакууме в данную точку фазы).

Вспомним, что понятие химического, а значит, и электрохимического потенциала имеет смысл в применении к 1 молю частиц данного вида. Поэтому, строго говоря, для ионов величина z_i показывает число молей элементарных зарядов на моле частиц (размерность «моль элем. зарядов/моль»), а число Фарадея, равное 96 485 – заряд, переносимый 1 молем элементарных зарядов или 1 молем эквивалентов ионов (размерность: «Кл/моль элем. зарядов» или «Кл/моль экв»).

Рассмотрим один из механизмов образования электродного потенциала – **механизм ионного обмена**. Очевидно, что ион будет переходить в ту фазу, где его электрохимический потенциал $\mu_i^{\text{э/х}}$ будет меньше. Обозначим электрохимический потенциал иона данного вида в растворе $(\mu_i^{\text{э/х}})^{\text{ж}}$, а в твердой фазе $(\mu_i^{\text{э/х}})^{\text{тв}}$. Тогда, например, переход катионов в раствор (растворение металлического электрода) будет происходить при условии:

$$(\mu_i^{\text{э/х}})^{\text{тв}} > (\mu_i^{\text{э/х}})^{\text{ж}}.$$

Через некоторое время поверхность металла приобретет отрицательный заряд (из-за оставшихся избыточных электронов), а катионы, перешедшие в раствор, будут притягиваться к ней, образуя слой положительных зарядов. В результате на межфазной границе «металл – раствор» образуется ДЭС, т. е. возникает разность электрических потенциалов [7].

§ 4. Абсолютный электродный потенциал

Когда наступит равенство электрохимических потенциалов i -го вида ионов в двух фазах:

$$(\mu_i^{\text{э/х}})^{\text{тв}} = (\mu_i^{\text{э/х}})^{\text{ж}}, \quad (1.3),$$

в системе установится термодинамическое равновесие, которое в данном случае называют **электрохимическим равновесием**. Состояние электрохимического равновесия можно представить следующим уравнением:



Уравнение (1.4), описывающее процесс, протекающий на электроде (см. рис. 1.1 на с. 4), называют **уравнением электродной реакции**. Электрохимическое равновесие, как и любое равновесие, является процессом динамическим. В данном случае это означает, что происходит непрерывный обмен катионами между металлом и раствором, причем скорость прямого и обратного перехода одинакова.

Установившийся в условиях электрохимического равновесия скачок потенциала между металлом и раствором называется **абсолютным электродным потенциалом**.

Выразим величину абсолютного электродного потенциала, т. е. гальвани-потенциала между металлом и раствором, в состоянии элек-

трохимического равновесия. Для этого перепишем условие (1.3), учитывая формулу (1.2):

$$\mu_i^{\text{ж}} + z_i F \varphi^{\text{ж}} = \mu_i^{\text{тв}} + z_i F \varphi^{\text{тв}}. \quad (1.5)$$

Введем более общее обозначение фаз. Например, обозначив твердую фазу α , а жидкую – β , уравнение (1.5) можно представить в виде:

$$\mu_i^{\beta} + z_i F \varphi^{\beta} = \mu_i^{\alpha} + z_i F \varphi^{\alpha}, \quad (1.6)$$

где φ^{α} и φ^{β} – равновесные электрические потенциалы внутри каждой фазы. Или

$$\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} = z_i F (\varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha}). \quad (1.7)$$

Выражение в скобках в правой части формулы (1.7) представляет **разность электрических потенциалов между электроно- и ионопроводящими фазами в состоянии электрохимического равновесия**. Эта разность равновесных электрических потенциалов и есть **величина абсолютного электродного потенциала $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$** (см. также уравнение (1.1)).

Следовательно, используя выражение (1.7), окончательно получим

$$\Delta\varphi(\beta, \alpha) = \frac{\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}}{z_i F}. \quad (1.8)$$

Экспериментально определить значение $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$ невозможно по ряду причин. Поэтому условились характеризовать разность потенциалов на границе раздела указанных фаз не абсолютной величиной потенциала $\Delta\varphi(\beta, \alpha)$, а относительной величиной, которую обозначили как E (тогда $\Delta\varphi(\beta, \alpha) \equiv E$). Величина *относительного электродного потенциала E* может быть измерена экспериментально или рассчитана теоретически по уравнению Нернста [1, 4, 6, 7].

§ 5. Экспериментальное определение величины относительного электродного потенциала

Величину электродного потенциала E любого электрода определяют относительно электрода сравнения, поэтому измеренная величина будет относительной.

В качестве *международного эталона сравнения* для оценки величины электродных потенциалов различных электродов выбрали стандартный водородный электрод (СВЭ). СВЭ состоит из плати-

новой пластинки (проволоки), покрытой платиновой чернью для лучшей адсорбции газа H_2 , подаваемого на нее под давлением в 1 атм, и опущенной в раствор, содержащий ионы водорода с активностью $a_{\pm} = 1$.

Схема записи СВЭ:



Условились считать, что **электродный потенциал СВЭ при всех температурах равен нулю. Поэтому**

$$E_{\text{СВЭ}} \equiv E_{H^+|H_2}^{\circ} = 0. \quad (1.10)$$

Отметим, что верхний индекс « \circ » у величины E означает стандартные условия.

Для экспериментального определения величины и знака относительного электродного потенциала исследуемого электрода составляют **электрохимическую цепь, или гальванический элемент (ГЭ)**, из двух электродов, или полуэлементов: СВЭ и исследуемого. При этом СВЭ в опыте по экспериментальному измерению величины электродного потенциала всегда располагают слева, а исследуемый электрод – справа.

Для определения величины относительного электродного потенциала надо измерить электродвижущую силу (ЭДС) данного ГЭ, т. е. величину $E_{\text{ГЭ}}$. Для этого электрохимическую цепь необходимо замкнуть: контакты электродов соединить металлическим проводником (внешняя цепь), а растворы – солевым мостиком (внутренняя цепь). Принято считать, что **разность потенциалов, или напряжение между клеммами правого и левого электродов, измеренная при термодинамически обратимом протекании процесса в ГЭ, есть электродвижущая сила ($E_{\text{ГЭ}}$) гальванического элемента.**

В соответствии с определением ЭДС можно записать:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}}, \quad (1.11)$$

где $E_{\text{прав}}$ и $E_{\text{лев}}$ – электродные потенциалы правого и левого электродов в электрохимической цепи.

Чтобы процесс в ГЭ протекал термодинамически обратимо, измерения ЭДС проводятся на потенциометре, в основе работы которого лежит *компенсационный метод* (см. § 10).

Итак, в нашем случае измеренная ЭДС будет равна

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{исслед. эл-д}} - E_{\text{СВЭ}}, \quad (1.12),$$

но в соответствии с выражением (1.10) окончательно получим

$$E_{ГЭ} = E_{\text{прав}} \quad \text{или} \quad E_{ГЭ} = E_{\text{исслед. эл-д}}. \quad (1.13)$$

Следовательно, физический смысл относительного электродного потенциала состоит в следующем: **электродный потенциал электрода численно равен ЭДС ГЭ, составленного из данного электрода и СВЭ, при условии, что СВЭ в электрохимической цепи расположен слева.**

Измеренная таким образом величина электродного потенциала **является относительной.**

Для определения знака относительного электродного потенциала исследуемого электрода необходимо знать направление тока (потока электронов e) во внешней цепи. Для этого во внешнюю цепь собранного ГЭ подключают гальванометр, стрелка которого показывает направление движения электронов в электрохимической цепи. Если гальванометр показывает, что электроны e во внешней цепи двигаются слева направо, т. е. от СВЭ к исследуемому электроду, то ЭДС такой цепи, а в соответствии с условием (1.13) и потенциал исследуемого электрода считаются положительными:

$$E_{ГЭ} = E_{\text{исслед. эл-д}} > 0.$$

Это означает, что исследуемый электрод по сравнению с СВЭ имеет более высокий или более положительный электродный потенциал.

Если же поток электронов e во внешней цепи направлен от правого электрода к левому (от исследуемого к СВЭ), то такая ЭДС, а следовательно, и электродный потенциал считаются отрицательными:

$$E_{ГЭ} = E_{\text{исслед. эл-д}} < 0.$$

Отметим, что для определения стандартного электродного потенциала исследуемого электрода E° необходимо, чтобы активности всех участников электродной реакции равнялись единице [3, 5, 7].

§ 6. Примеры экспериментального определения величины стандартного электродного потенциала исследуемого электрода и его знака

Стандартным называют электрод, в котором при данной температуре активности (давления, концентрации) всех участников электродной реакции равны единице. В таком состоянии потенциал электрода считается стандартным электродным потенциалом и обозначается E° .

Например, при определении стандартного электродного потенциала медного электрода $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, т. е. величины $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0$, собирают следующий ГЭ:



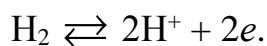
т. е. слева СВЭ, а справа – стандартный медный электрод ($a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ и $a_{\text{Cu}} = 1$). На потенциометре компенсационным методом мы измерим величину ЭДС, которая будет равна:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0.$$

При подключении во внешнюю цепь гальванометра по отклонению его стрелки увидим, что во внешней цепи поток электронов движется от СВЭ к медному электроду, следовательно

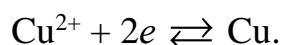
$$E_{\text{ГЭ}} > 0, \text{ т. е. } E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 > 0.$$

Так как электроны движутся от левого электрода к правому, то можно заключить, что на левом электроде электроны находятся в избытке. Действительно, это объясняется тем, что на левом электроде идет процесс отдачи электронов, или окисления, и образующиеся катионы H^+ переходят в раствор:



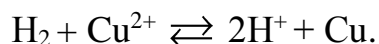
Следовательно, в нашем эксперименте левый электрод будет отрицательным.

Так как электроны перетекают по внешней цепи на правый (медный) электрод, то на нем идет процесс присоединения электронов ионами меди, или восстановления ионов меди из раствора:



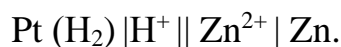
Как видим, стандартный медный электрод имеет более положительный потенциал, чем СВЭ ($E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$, $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 > 0$). Действительно, в электрохимическом ряду напряжений медь стоит справа от водорода.

Суммарный процесс в ГЭ получается при сложении уравнений электродных реакций. Таким процессом будет окислительно-восстановительная химическая реакция:



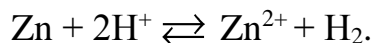
Отметим, что данная химическая реакция идет самопроизвольно в прямом направлении. Из реакции видно, что медь не вытесняет водород из кислот (обратная реакция не идет) [5–7].

Рассмотрим другой пример. Определим величину и знак стандартного электродного потенциала цинкового электрода. Составляем ГЭ по известному правилу: СВЭ располагаем слева, а исследуемый (цинковый) – справа:



Как и ранее, получим, что измеренная на потенциометре величина ЭДС ($E_{\text{ГЭ}}$) численно равна электродному потенциалу исследуемого электрода: $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$. Однако при подключении к гальванометру увидим, что поток электронов во внешней цепи направлен от правого электрода к СВЭ. Как отмечалось выше, такая ЭДС считается отрицательной и, следовательно, $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 < 0$.

Это будет означать, что в таком ГЭ на правом электроде идет процесс окисления (отдачи электронов): $\text{Zn} \rightleftharpoons 2e + \text{Zn}^{2+}$. В результате возникает избыток электронов, которые перетекают на левый электрод, и на нем идет процесс восстановления (присоединения электронов): $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$. Суммарный процесс в этом ГЭ можно представить в виде реакции



Как видим, реакция подтверждает известные данные: цинк способен вытеснять водород из растворов кислот.

Чтобы ЭДС любого ГЭ была положительной, в соответствии с формулой (1.11), электроды надо располагать в схеме так, чтобы слева находился электрод с более отрицательным электродным потенциалом, а справа – с более положительным. Это условие в дальнейшем будем использовать для правильного составления ГЭ.

Для последнего примера схема ГЭ, составленного с учетом уже известных электродных потенциалов, должна будет иметь вид:



Тема: ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПО УРАВНЕНИЮ НЕРНСТА

§ 7. Характеристика гальванического элемента. Принцип его работы

Гальванический элемент (ГЭ) – это устройство, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую энергию (работу по переносу заряда). Гальванический элемент – это химический источник тока.

Если рассматривать любую окислительно-восстановительную реакцию в растворе, то следует отметить, что движение электронов e в процессе их перехода носит хаотический характер, а путь электрона при этом очень мал. В результате этих особенностей химическая энергия может переходить только в тепловую.

Чтобы химическая энергия превращалась в электрическую, необходимо, чтобы движение электронов было направленным, а для этого надо соблюдать следующие условия проведения реакции:

1) разделить пространственно процессы окисления и восстановления, но при этом создать условия, при которых отсутствие контакта между реагирующими частицами не прекращало бы химического процесса;

2) обеспечить такое устройство (конструкцию), в котором самопроизвольное химическое взаимодействие веществ сопровождалось бы направленным потоком электронов.

Такие условия и осуществляются в электрохимических цепях, или гальванических элементах. Простейший ГЭ (или электрохимическая цепь) представляет собой систему из двух электродов, или полуэлементов (см. § 5). В разомкнутой цепи на каждой межфазной границе устанавливается электрохимическое равновесие, которому соответствует свой межфазный потенциал. Если же электрохимическую цепь замкнуть (клеммы электродов соединить металлическим проводником или внешним сопротивлением, а растворы – электролитическим мостиком), то на каждом электроде начнутся направленные самопроизвольные процессы. На электроде с более отрицательным электродным потенциалом пойдет процесс окисления (отдачи электронов), а на электроде с более положительным потенциалом – процесс восстановления (присоединения электронов). Эти процессы будут разделены

в пространстве, но благодаря внешнему соединению электродов проводником приведут к направленному движению электронов во внешней цепи, а ионов – во внутренней.

Следовательно, в основе работы всякого ГЭ лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающие раздельно на электродах (электродные реакции). Благодаря внешнему сопротивлению эти электрохимические реакции вызывают направленное перемещение электронов в проводнике, т. е. электрический ток. В результате химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию, или в работу по переносу заряда.

Замкнутая электрохимическая цепь, или работающий ГЭ, – система неравновесная, и при генерации в ней тока на электродах происходят реальные, т. е. необратимые процессы [5–7].

§ 8. Правила составления гальванического элемента

Согласно Международной конвенции, принятой в Стокгольме в 1953 г., *правильно составленным считается ГЭ, в котором слева располагают электрод с меньшим значением электродного потенциала, т. е. более отрицательный, а справа – с бóльшим значением электродного потенциала, т. е. более положительный.*

В правильно составленном ГЭ электрический ток протекает по внешнему сопротивлению в направлении от положительного электрода (правого) к отрицательному (левому), поскольку электроны при этом двигаются в противоположном направлении.

Следует учесть, что одновременно во внутренней цепи происходит перенос ионов (между растворами) для поддержания условия электронейтральности. Этот процесс называют **электропереносом**.

Рассмотрим процессы, протекающие в правильно собранном ГЭ на электродах (электродные реакции), и выясним причину электропереноса ионов на примере гальванического элемента Якоби – Даниэля. Схема данного ГЭ имеет вид:

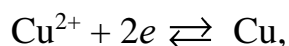


На левом электроде идет процесс окисления:



в результате чего слева в растворе накапливаются катионы Zn^{2+} (их количество превышает по заряду количество SO_4^{2-}). Поэтому данные ионы будут переходить через солевой мостик в правый раствор.

На правом электроде идет процесс восстановления:



в результате справа в растворе возникает избыток отрицательных ионов SO_4^{2-} , которые будут переходить в левый раствор. Эти процессы протекают самопроизвольно, так как способствуют сохранению электронейтральности в каждом растворе. Перенос ионов будет идти до тех пор, пока не создастся определенное равновесное соотношение активностей ионов в двух растворах при данной температуре.

Часто при названии электродов используют такие понятия, как «анод» и «катод». Принято считать, что анодом является электрод, на котором идет процесс окисления, а катодом – электрод, на котором идет процесс восстановления. В ГЭ анодом будет отрицательный электрод, а катодом – положительный электрод. При этом понятия «анод» и «катод» не связаны со знаками электродов, а определяются характером протекающих на них процессов!

Описанные процессы показаны на рисунке.

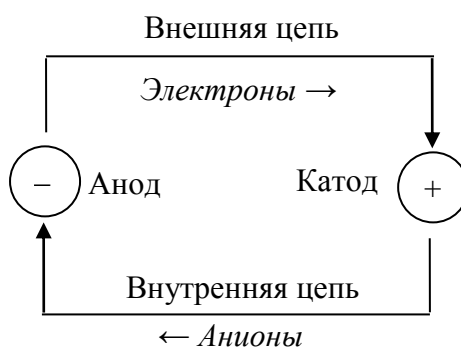


Схема движения зарядов в правильно составленной электрохимической цепи (гальваническом элементе)

§ 9. Электродвижущая сила гальванического элемента

Важнейшей количественной характеристикой любого ГЭ является величина электродвижущей силы (ЭДС), которая в нем возникает. ЭДС позволяет оценить потенциальную способность данного ГЭ производить максимальную полезную, в данном случае электрическую работу $A_{\text{элек}}$.

Электрическая работа, совершаемая в ГЭ, – это работа по переносу заряда, и она равна произведению количества переносимого электричества (заряда) на величину ЭДС (E):

$$A_{\text{элек}} = zFE, \quad (2.1)$$

где величина zF (Кл) представляет заряд, переносимый z моль эквивалентами ионов, участвующих в химической реакции в ГЭ (число Фарадея $F = 96\,498$ Кл/(моль экв) – это заряд, переносимый 1 моль экв заряженных частиц).

Вспомним известное положение химической термодинамики обратимых процессов, в частности то, что только в термодинамически обратимо протекающем процессе может быть произведена максимальная работа A_{max} . Поэтому для вычисления максимально возможной электрической работы по величине измеренной ЭДС (E) необходимо, чтобы при измерении последней все процессы на межфазных границах в ГЭ протекали термодинамически обратимо, т. е. бесконечно медленно (со скоростью $v \approx 0$). Чтобы создать такие условия, необходимо, чтобы перенос электрических зарядов во внешней и внутренней цепи ГЭ не наблюдался (плотность тока в таком ГЭ должна быть очень мала и составлять $\approx 10^{-7}$ А/см²).

Поэтому ЭДС – это разность потенциалов, или напряжение, между клеммами правого и левого электродов в обратимо работающем ГЭ.

Из сказанного следует, что обратимо работающий ГЭ – это «не работающий» элемент, он представляет только потенциальный химический источник тока. Такой ГЭ не имеет практического значения, так как в нем созданы условия, когда сила тока $I \approx 0$.

Если использовать ГЭ как химический источник тока, то в процессе его работы активности участников электродных реакций меняются. Это приводит к тому, что через некоторое время потенциалы электродов выравниваются ($E_+ = E_-$), и наступает состояние термодинамического равновесия, при котором будем иметь

$$E = E_+ - E_- = 0.$$

Поскольку в этом состоянии E становится равной нулю, то процессы на электродах прекращаются. Про такой ГЭ говорят, что он «выработался» или истощился: отсутствует движущая сила процесса переноса заряда в цепи ГЭ. Это состояние соответствует химическому равновесию обратимой окислительно-восстановительной реакции, протекающей в ГЭ [6, 7].

Если в электрохимической цепи протекает электрический ток (т. е. ГЭ работает), то она находится в неравновесном состоянии. В цепи идет электрохимическая реакция с конечной скоростью в одном определенном направлении. В неравновесных условиях свойства

электрохимических систем отличаются от свойств соответствующих равновесных систем. Эти отличия заключаются в следующем:

- скорость электрохимической реакции в анодном и катодном направлениях неодинакова;
- масса электродов и состав растворов вблизи них изменяются по сравнению с состоянием равновесия;
- потенциал электрода под током не равен равновесному электродному потенциалу, а поэтому и значение напряжения отличается от обратимого значения ЭДС.

Теоретическую величину ЭДС ГЭ (E) рассчитывают в соответствии с определением ЭДС, т. е. как разность электродных потенциалов правого и левого, или положительного и отрицательного, электродов:

$$E = E_+ - E_-.$$

Значения электродных потенциалов могут быть рассчитаны по уравнению Нернста. Очевидно, что в правильно собранном ГЭ величина E будет **всегда положительной**.

§ 10. Принцип компенсационного метода измерения ЭДС гальванического элемента

Для экспериментального измерения ЭДС используют *компенсационный метод*, благодаря которому создаются условия для термодинамически обратимого (бесконечно медленного) протекания процесса.

Действительно, с помощью обычного вольтметра равновесная разность потенциалов не может быть измерена, так как при замыкании внешней цепи через вольтметр в ГЭ появится электрический ток. Чтобы ток отсутствовал, необходимо к клеммам электродов гальванического элемента приложить внешнюю разность потенциалов V (от аккумуляторной батареи), равную по величине, но противоположную по знаку возникающей в исследуемом элементе ЭДС:

$$E = -V.$$

Эта внешняя разность потенциалов будет «тормозить» выход электронов из левого электрода. Таким образом, ЭДС исследуемого элемента будет «скомпенсирована» внешним напряжением, и сила тока в ГЭ окажется равной нулю.

Компенсационный метод измерения ЭДС лежит в основе работы потенциометра. Принцип работы потенциометра основан на измерении внешней разности потенциалов, которая компенсирует ЭДС, возникающую в исследуемом ГЭ.

В рассматриваемых условиях работы ГЭ для химической реакции (электродных реакций), протекающей в нем, будем иметь все признаки термодинамического обратимого процесса:

- а) бесконечно медленное превращение реагентов на электродах (электродных реакций);
- б) изменение направления реакций при незначительном изменении внешней ЭДС;
- в) возвращение системы в исходное состояние при снятии внешнего воздействия (внешней ЭДС).

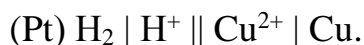
Подробное описание компенсационного метода дано в [6].

§ 11. Уравнение Нернста

В. Г. Нернст получил уравнение, связывающее величину электродного потенциала с активностями участников электродной реакции и температурой [2, 3, 7].

Для вывода уравнения составим ГЭ из любого электрода с известным значением электродного потенциала и СВЭ. При составлении ГЭ воспользуемся известным правилом: слева расположим электрод с более отрицательным значением электродного потенциала, а справа – с более положительным (ориентируемся на значения стандартных электродных потенциалов).

Например, возьмем медный электрод с $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ В}$, и поскольку $E_{\text{H}^{+}|\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ В}$, то в соответствии с правилом ГЭ будет собран следующим образом:



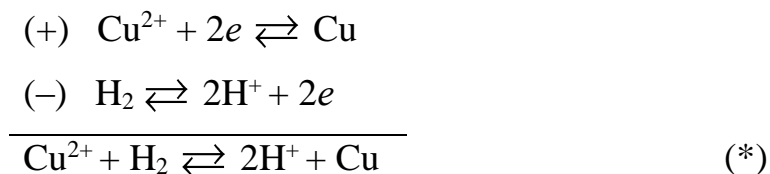
Для такого ГЭ величина ЭДС будет равна

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{H}^{+}|\text{H}_2}^{\circ}. \quad (2.2)$$

Но поскольку $E_{\text{H}^{+}|\text{H}_2}^{\circ} = 0$, то получим

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}. \quad (2.3)$$

Записав электродные реакции, получим выражение для суммарного процесса (химической реакции) в данном ГЭ:



Выразим изменение энергии Гиббса для суммарного процесса. Для этого воспользуемся известным положением термодинамики, в соответствии с которым в термодинамически обратимом процессе, протекающем при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе:

$$-\Delta G_{P,T} = A'. \quad (2.4)$$

Причем в случае ГЭ полезной работой является электрическая:

$$A' = A'_{\text{элек}}.$$

Как указывалось ранее, электрическая работа $A'_{\text{элек}}$, совершаемая в ГЭ, – это работа по переносу заряда:

$$A'_{\text{элек}} = zFE_{\text{ГЭ}}. \quad (2.5)$$

Учитывая формулу (2.4), в случае обратимо работающего ГЭ получаем

$$\Delta G_{P,T} = -zFE_{\text{ГЭ}}. \quad (2.6)$$

Однако с учетом равенства (2.3) можно переписать:

$$\Delta G = -zFE_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}. \quad (2.7)$$

Выразим из уравнения (2.7) величину электродного потенциала:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \frac{-\Delta G}{zF}. \quad (2.8)$$

Далее подставим в формулу (2.8) выражение для ΔG , используя уравнение изотермы химической реакции. В общем виде оно имеет вид:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{C}}^{\text{vC}} a_{\text{D}}^{\text{vD}}}{a_{\text{A}}^{\text{vA}} a_{\text{B}}^{\text{vB}}} \right)_{\text{нач. условия}}, \quad (2.9)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса, когда начальные активности всех участников реакции $a_i = 1$.

В рассматриваемом ГЭ идет реакция (*), и для нее уравнение изотермы примет вид:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cu}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)_{\text{нач. условия}}. \quad (2.10)$$

Учитывая, что в СВЭ $a_{\text{H}^+} = 1$ и $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$ атм, упростим уравнение (2.10):

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)_{\text{нач. условия}}. \quad (2.11)$$

Воспользуемся формулами (2.8) и (2.11), чтобы выразить $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{-\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)_{\text{нач. условия}}. \quad (2.12)$$

По аналогии с формулой (2.8) можно записать

$$-\frac{\Delta G^0}{zF} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0, \quad (2.13)$$

где $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0$ – стандартный электродный потенциал данного электрода, т. е. электрода, для которого a_i каждого из участников электродного процесса равна 1 (при $T = \text{const}$).

С учетом уравнения (2.13) перепишем выражение (2.12):

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)_{\text{нач. условия}}$$

или

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right)_{\text{нач. условия}}. \quad (2.14)$$

Поскольку ионы Cu^{2+} являются окисленной формой, а Cu – восстановленной, то уравнение (2.14) можно переписать:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{окис.ф}}}{a_{\text{вос.ф}}} \right). \quad (2.15)$$

Уравнение (2.15) представляет собой уравнение Нернста для медного электрода. Очевидно, что оно может быть выведено аналогичным образом для любого другого электрода. Причем если в электродной реакции участвуют несколько окисленных или несколько восстановленных форм, то в общем виде уравнение Нернста для любого электрода примет вид:

$$E_{\text{окис.ф}|\text{вос.ф}} = E_{\text{окис.ф}|\text{вос.ф}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{окис.ф}}}{\prod_j (a_j^{v_j})_{\text{вос.ф}}}. \quad (2.16)$$

§ 12. Свойства электродного потенциала

1. Электродный потенциал – величина интенсивная. Это значит, что его значение не зависит от массы участников или пробега электродной реакции. Действительно, нам известно, что

$$E = \frac{-\Delta G}{zF},$$

а также то, что величина ΔG_T – это экстенсивная характеристика реакции, которая зависит от ее пробега. Тогда если в реакции, например на медном электроде, участвует 2 моль экв ионов ($z = 2$):



то выражение для величины электродного потенциала медного электрода можно записать:

$$(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}})^{\text{I}} = \frac{-\Delta G^{\text{I}}}{2F}.$$

Если же в реакции участвует 4 моль экв ионов ($z = 4$):



то для электродного потенциала получим

$$(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}})^{\text{II}} = \frac{-\Delta G^{\text{II}}}{4F}.$$

Однако отметим, что $(\Delta G_T)^{\text{II}} = 2(\Delta G_T)^{\text{I}}$, поэтому будем иметь

$$(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}})^{\text{II}} = \frac{-2\Delta G^{\text{I}}}{4F} = (E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}})^{\text{I}}.$$

Из сказанного следует, что электродный потенциал, а следовательно, и ЭДС ГЭ (E) являются интенсивными величинами.

Уточним размерность:

$$[E] = \left[\frac{-\Delta G}{zF} \right] = \frac{\frac{\text{Дж}}{\text{моль экв}}}{\frac{\text{Кл}}{\text{моль экв}}} = \text{В}.$$

2. Стандартный электродный потенциал E° любого электрода определяется его природой и температурой (не зависит от активности участников электродной реакции a_i).

Действительно, из уравнения (2.13) следует, что величина E° , как и стандартное изменение энергии Гиббса, зависит только от природы участников и температуры: $\Delta G_T^\circ = \Delta G_T^\circ$ (природа, T), следовательно, и $E^\circ = E^\circ$ (природа, T).

3. Величина электродного потенциала (E) зависит от природы электрода, температуры и активностей участников электродной реакции.

Лекция 2

В электродном процессе могут принимать участие вещества в разных агрегатных состояниях, поэтому при вычислении электродного потенциала по уравнению Нернста учитывают следующее:

а) для растворов сильных электролитов при вычислении используют активности ионов, причем $a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}$, где $a_{\pm} = m\gamma_{\pm}v_{\pm}$;

б) для растворов слабых электролитов используют концентрацию ионов C_+ или C_- . Например, для электролита АВ: $C_{A^+} = \alpha C_0$ и $C_{B^-} = \alpha C_0$;

в) для газообразных участников при небольших давлениях принимают, что $a_i = p_i$;

г) для твердых или жидких чистых индивидуальных веществ (фазы постоянного состава) активности равны 1.

4. При $T = 298 \text{ К}$ и переходе от «ln» к «lg» величина $\frac{RT}{2,3F} = 0,059$, и уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{окис.ф}|\text{вос.ф}} = E_{\text{окис.ф}|\text{вос.ф}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{окис.ф}}}{\prod_j (a_j^{v_j})_{\text{вос.ф}}}.$$

5. В соответствии с уравнением (2.8) величина электродного потенциала (или ЭДС ГЭ) есть убыль энергии Гиббса реакции, протекающей термодинамически обратимо в ГЭ, отнесенная к 1 Ф электричества (1 Фарадей = 96 500 Кулон). Если же переносится z Ф, то

$$E = \frac{-\Delta G}{zF} \text{ (Дж/Ф)}.$$

Тема: ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА. ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ

§ 13. Вычисление термодинамических характеристик процесса, протекающего в гальваническом элементе

Равновесная электрохимия предполагает, что процессы, протекающие на всех межфазных границах в электрохимической цепи (ГЭ), являются термодинамически обратимыми (или равновесными). Измеренная в таких условиях ЭДС (см. § 10) позволяет рассчитать максимальную полезную (в данном случае электрическую) работу $A'_{\text{элек}}$, совершаемую в ГЭ.

Используя основные положения термодинамики обратимых процессов, можно по величине полезной работы A' рассчитать изменение соответствующего термодинамического потенциала, в частности в изобарно-изотермическом процессе величину $\Delta G_{P,T}$, и другие термодинамические характеристики процесса, протекающего в ГЭ [1, 4–7].

Учитывая сказанное, для термодинамического обратимого процесса, протекающего при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, будем иметь

$$-\Delta G_{P,T} = A'_{\text{элек}}, \quad (3.1)$$

т. е. электрическая работа совершается в ГЭ за счет убыли энергии Гиббса. Величину электрической работы рассчитаем по формуле

$$A'_{\text{элек}} = zFE_{\text{ГЭ}}, \quad (3.2)$$

где z – число моль эквивалентов ионов, участвующих в суммарном процессе (химической реакции), вступающих в реакцию или образующихся в ее результате;

F – число Фарадея, т. е. заряд, переносимый 1 моль эквивалентом ионов или 1 молем электронов, Кл/моль экв;

$E_{\text{ГЭ}}$ – ЭДС ГЭ (далее E), измеренная при термодинамически обратимом протекании процесса в нем, В.

$A_{\text{элек}}$ – это работа по переносу заряда, и она равна произведению количества переносимого электричества или заряда, переносимого z моль эквивалентами ионов, участвующих в химической реакции в ГЭ (в уравнении (3.2) величина $[zF]$, Кл) на величину ЭДС (§ 9).

$$\text{Размерность } [zFE] = \text{моль экв} \cdot \frac{\text{Кл}}{\text{моль экв}} \cdot \text{В} = \text{Дж}.$$

Учитывая выражения (3.1) и (3.2), получаем

$$\Delta G_{P,T} = -zFE. \quad (3.3)$$

Воспользуемся свойством энергии Гиббса G (или ΔG) как характеристической функции и запишем для изобарного процесса:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S. \quad (3.4)$$

Подставив выражение (3.3) в формулу (3.4):

$$\frac{d(-zFE)}{dT} = -\Delta S,$$

получим выражение для вычисления изменения энтропии ΔS (Дж/К) химической реакции, протекающей в ГЭ:

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT}. \quad (3.5)$$

В уравнении (3.5) величина $\frac{dE}{dT}$ – температурный коэффициент ЭДС ГЭ (В/К). Температурный коэффициент ЭДС показывает зависимость величины ЭДС от температуры и численно равен изменению ЭДС ГЭ при изменении температуры T на 1 Кельвин (градус). Для вычисления этой величины надо знать значения E при различных температурах. Тогда температурный коэффициент можно рассчитать по формуле

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}.$$

Следовательно, зная экспериментальную зависимость ЭДС ГЭ от T , можно рассчитать ΔS реакции (см. формулу (3.5)).

Величина $\frac{dE}{dT}$ может иметь любой знак, и если:

- а) $\frac{dE}{dT} > 0$, то с увеличением температуры величина ЭДС увеличивается (или при уменьшении T величина E уменьшается);
- б) $\frac{dE}{dT} < 0$, то с увеличением T величина E уменьшается (или наоборот);
- в) $\frac{dE}{dT} \approx 0$, то величина E от T не зависит и $\Delta S \approx 0$.

Как правило, величина коэффициента для многих гальванических элементов невелика и составляет $\frac{dE}{dT} \approx 10^{-4} - 10^{-5} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$.

Тепловой эффект реакции ΔH рассчитаем, используя уравнение Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT} \text{ или } \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

из которого, используя уравнения (3.3) и (3.5), получим

$$\Delta H = -zFE + zF \frac{dE}{dT} \cdot T$$

или

$$\Delta H = zF \left(\frac{dE}{dT} T - E \right). \quad (3.6)$$

Рассмотрим понятие «тепловой эффект» в применении к гальваническому элементу. Известно, что изменение энтальпии ΔH – это тепловой эффект процесса, протекающего в реальных условиях, т. е. термодинамически необратимо (как если бы химическая реакция протекала вне ГЭ). В таких условиях протекания реакции говоря о ее тепловом эффекте принимается, что не совершается никакой полезной работы (см. тексты лекций, I часть, § 10, закон Гесса). Следовательно, ΔH – это характеристика реакции.

Но при работе ГЭ как устройства тоже может выделяться либо поглощаться теплота. Если ГЭ работает термодинамически обратимо, то эту теплоту мы можем рассчитать в соответствии со II законом термодинамики:

$$Q_{\text{обр}} = T\Delta S. \quad (3.7)$$

Следовательно, Q – это характеристика ГЭ, который работает обратимо. Это теплота, которой ГЭ обменивается с окружающей средой.

Если $Q > 0$ – теплота в процессе работы ГЭ поглощается, и при наличии у ГЭ адиабатической оболочки (т. е. в отсутствие теплообмена с окружающей средой) такой ГЭ будет охлаждаться.

Если $Q < 0$ – теплота выделяется, и в отсутствие теплообмена с окружающей средой ГЭ будет нагреваться.

Найдем связь между тепловыми характеристиками и полезной работой в ГЭ. Учитывая равенство (3.1), получим

$$A' = -\Delta G_{P,T} = -(\Delta H - T\Delta S) = T\Delta S - \Delta H$$

или

$$A' = Q_{\text{обр}} - \Delta H. \quad (3.8)$$

Из уравнения (3.8) следует, что максимальная полезная работа A' в ГЭ совершается за счет двух источников энергии:

- а) $Q_{\text{обр}}$ – теплоты, которой ГЭ обменивается с окружающей средой;
- б) ΔH – теплоты, которая выделяется или поглощается в результате протекания в нем химической реакции.

Очевидно, что производимая полезная работа A' будет тем больше, чем больше теплоты поглощается ГЭ из окружающей среды (чем больше Q) и чем больше теплоты выделяется в результате химической реакции (чем более отрицательно ΔH). Если же реакция эндотермическая, т. е. протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то это отрицательно влияет на величину производимой полезной работы.

Уравнение (3.8) можно применять для анализа работы ГЭ только при условии, когда все процессы на межфазных границах протекают термодинамически обратимо (в равновесных условиях).

Для расчета термодинамической константы химического равновесия K_a реакции, протекающей в ГЭ, воспользуемся уравнением изотермы химической реакции при стандартных условиях:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a, \quad (3.9)$$

где ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса.

С другой стороны, по аналогии с формулой (3.3) можно рассчитать величину ΔG° по уравнению

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ, \quad (3.10)$$

где E° – стандартная ЭДС ГЭ. Это величина, измеренная или рассчитанная при стандартных условиях, когда начальные активности a_i всех участников реакции в ГЭ равны единице ($T = \text{const}$). Стандартная ЭДС ГЭ равна разности стандартных электродных потенциалов правого и левого электродов:

$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ.$$

Приравнивая правые части уравнений (3.9) и (3.10), выразим K_a :

$$K_a = \exp\left(\frac{zFE^\circ}{RT}\right). \quad (3.11)$$

Уравнение (3.11) позволяет рассчитать термодинамическую константу химического равновесия реакции, протекающей в ГЭ.

Уравнение (3.11) связывает две важные характеристики: K_a , характеризующую равновесное состояние (когда a_i участников равны равновесным значениям: $a_i = a_{i, \text{равн}}$), и стандартную ЭДС ГЭ, т. е. величину E^0 , которая характеризует стандартное состояние (когда все начальные $a_{i, \text{нач}} = 1$). Вспомним, что большая величина K_a означает, что равновесие химической реакции полностью смещено в сторону продуктов реакции.

Необходимо различать величину ЭДС при стандартных условиях и в условиях, когда наступило термодинамическое равновесие. В последнем случае величина $\Delta G = 0$ и, согласно выражению (3.3), $E = 0$ (при этом величина $E^0 \neq 0$!). На практике это означает, что ГЭ не вырабатывает электричества и не представляет практического интереса.

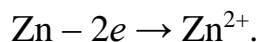
§ 14. Типы электродов

Следует запомнить, что в схеме записи любого электрода справа от черты, обозначающей границу раздела фаз, пишется состав твердой (электропроводящей) фазы, а слева – состав раствора (электролита)

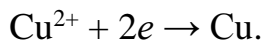
Все электроды делятся на **обратимые** и **необратимые**.

Обратимые – это такие электроды, на которых при изменении направления тока во внешней цепи ГЭ протекает реакция с участием тех же веществ, но в обратном направлении. Примерами могут служить электроды: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$ и т. п.

На необратимом электроде при изменении тока во внешней цепи идет реакция с участием других по природе веществ. Примером необратимого электрода может служить электрод $\text{CuSO}_4 | \text{Zn}$ (цинковая пластина в растворе CuSO_4). Если этот электрод является отрицательным полюсом, на нем идет процесс окисления цинка по реакции



Если же этот электрод является более отрицательным в электрохимической цепи (или если приложить к ГЭ противоположно направленную внешнюю ЭДС), на электроде пойдет процесс восстановления, но не ионов Zn^{2+} , а ионов Cu^{2+} :



Рассмотрим типы обратимых электродов.

Электроды I рода. Представляют металлическую или неметаллическую пластину (твердая электропроводящая фаза), опущенную в раствор с ионами (катионами или анионами) элемента, составляющего

твердую фазу. Неметаллы (S, Se, I₂, крист и др.) часто наносят на инертную подложку, например платину. Схематическая запись для электродов I рода, *обратимых относительно катиона*, может быть представлена так:



а для *обратимых относительно аниона*:



В случае (а) электродная реакция имеет вид:



а для (б) ее можно записать



Примером электродов I рода являются: никелевый $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$, серебряный $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$, алюминиевый $\text{Al}^{3+} | \text{Al}$ и т. п.

Уравнение Нернста в общем виде для них может быть представлено в следующем виде:

$$E_{\text{Me}^{z+} | \text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+} | \text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}},$$

где $a_{\text{Me}} = 1$.

Напомним, что индекс при потенциале включает: окисленную форму участника (участников) электродной реакции – пишется слева от черты, и восстановленную форму – пишется справа от черты (см. вывод уравнения Нернста, § 11).

Очевидно, что чем больше активность ионов в растворе $a_{\text{Me}^{z+}}$, тем больше величина электродного потенциала $E_{\text{Me}^{z+} | \text{Me}}$ и тем сильнее тенденция к процессу восстановления (окислительные свойства электрода). Этот же вывод может быть сделан с использованием принципа Ле Шателье: при увеличении $a_{\text{Me}^{z+}}$ происходит смещение равновесия в уравнении (3.12) в сторону восстановленной формы.

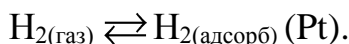
Примерами электродов, обратимых относительно аниона, могут служить: серный $\text{S}^{2-} | \text{S}$, селеновый $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$ и т. п. Уравнение Нернста для них в общем виде можно записать:

$$E_{\text{A} | \text{A}^{z-}} = E_{\text{A} | \text{A}^{z-}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{A}}}{a_{\text{A}^{z-}}},$$

где $a_A = 1$. Очевидно, что чем больше активность ионов в растворе $a_{A^{z-}}$, тем меньше величина $E_{A|A^{z-}}$ и тем сильнее тенденция к процессу окисления (восстановительные свойства). Этот же вывод может быть сделан с использованием принципа Ле Шателье (см. смещение равновесия в уравнении (3.13) при увеличении $a_{A^{z-}}$).

К электродам I рода относятся также *газовые электроды*, например водородный газовый электрод $H^+ | H_2(Pt)$, хлорный газовый электрод $Cl^- | Cl_2(Pt)$ и т. п.

В качестве материала твердой фазы электрода используется инертный металл, например платина. Ее пластинка или проволока покрывается платиновой чернью (мелкодисперсной платиной), обеспечивающей большую истинную поверхность электрода. Это способствует накоплению значительного количества подаваемого на электрод газа в результате его адсорбции на Pt. При этом устанавливается равновесие, которое, например, для водородного электрода можно записать:



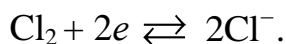
Поверхность платины находится в равновесии с раствором кислоты, таким образом, имеем еще одно равновесие:



В итоге получаем электродную реакцию для водородного электрода:



Для хлорного электрода уравнение электродной реакции имеет вид:



Как видим, газовые электроды также можно рассматривать как обратимые по отношению к катиону или аниону.

Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$E_{H^+|H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}},$$

где, как известно, $E_{H^+|H_2}^0 = 0$. При 298 К и активности (давлении) газа $a_{H_2} = 1$ уравнение можно переписать:

$$E_{H^+|H_2} = -0,059pH.$$

При увеличении активности ионов водорода, т. е. уменьшении величины рН раствора, величина электродного потенциала $E_{H^+|H_2}$

будет увеличиваться, а значит, будет усиливаться тенденция к восстановлению (см. также смещение равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье), т. е. усиливаются окислительные свойства электрода.

Водородный электрод используют на практике для определения рН кислых растворов (при условии, что $a_{\text{H}_2} = 1$).

Для хлорного электрода уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}.$$

При увеличении активности ионов хлора величина электродного потенциала $E_{\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-}$ будет уменьшаться, а значит, будет увеличиваться тенденция к окислению.

Электроды II рода. Эти электроды представляет собой металл, покрытый слоем своего труднорастворимого соединения (соли, оксида, гидроксида), опущенный в раствор, содержащий анионы этого труднорастворимого соединения. Схема записи электрода II рода имеет вид:



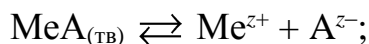
где MeA – труднорастворимое соединение. Как видим, этот электрод представляет гетерогенную трехфазную систему с двумя границами раздела фаз.

Достаточное количество анионов в растворе обеспечивается присутствием в нем хорошо растворимого электролита, содержащего такой же анион.

Название электродов II рода происходит от названия труднорастворимого соединения. Например, гидроксидникелевый электрод II рода имеет схему $\text{OH}^- | \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}$; сульфидсеребряный электрод II рода: $\text{S}^{2-} | \text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}$ и т. п.

На электроде II рода возможно протекание двух процессов:

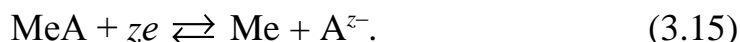
– диссоциация труднорастворимого соединения (химический процесс), которая может быть представлена следующим гетерогенным равновесием:



– восстановление образовавшихся в результате диссоциации катионов (электрохимический процесс) по уравнению



Суммирование этих процессов позволяет получить уравнение электродной реакции на электроде II рода:



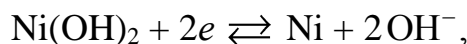
Как видно из последних трех уравнений, электрод II рода можно рассматривать как обратимый относительно катиона и относительно аниона. Уравнение Нернста для электрода II рода, представленного общей схемой (3.14) и уравнением (3.15), будет иметь вид

$$E_{\text{MeA} | \text{Me}, \text{A}^{z-}} = E_{\text{MeA} | \text{Me}, \text{A}^{z-}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{MeA}}}{a_{\text{A}^{z-}} a_{\text{Me}}}.$$

Учитывая, что $a_{\text{Me}} = 1$ и $a_{\text{MeA}} = 1$, получим:

$$E_{\text{MeA} | \text{Me}, \text{A}^{z-}} = E_{\text{MeA} | \text{Me}, \text{A}^{z-}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}.$$

Например, для гидроксидникелевого электрода II рода (см. схему выше) уравнение электродной реакции с учетом двух протекающих процессов будет следующим:



а уравнение Нернста запишется следующим образом:

$$E_{\text{Ni}(\text{OH})_2 | \text{Ni}, \text{OH}^-} = E_{\text{Ni}(\text{OH})_2 | \text{Ni}, \text{OH}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}{a_{\text{Ni}} a_{\text{OH}^-}^2}$$

или

$$E_{\text{Ni}(\text{OH})_2 | \text{Ni}, \text{OH}^-} = E_{\text{Ni}(\text{OH})_2 | \text{Ni}, \text{OH}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}.$$

Необходимо иметь ввиду, что активность анионов в растворе $a_{\text{A}^{z-}}$ определяется не только величиной произведения растворимости труднорастворимого соединения, но и присутствием в растворе этих же анионов, образовавшихся при диссоциации хорошо растворимого электролита:

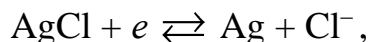
$$a_{\text{A}^{z-}} = (a_{\text{A}^{z-}})_{\text{труднораств. соедин.}} + (a_{\text{A}^{z-}})_{\text{хорошо раств. соедин.}}$$

Учитывая, что $(a_{\text{A}^{z-}})_{\text{труднораств. соедин.}}$ практически равна нулю, то $a_{\text{A}^{z-}} = (a_{\text{A}^{z-}})_{\text{хорошо раств. соедин.}}$

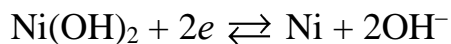
Например, для рассматриваемого электрода $\text{KOH} | \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}$

$$a_{\text{OH}^-} = (a_{\text{OH}^-})_{\text{хорошо раств. соедин. KOH.}}$$

К электродам II рода относятся, например, хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$ с электродной реакцией



гидроксидцинковый электрод $\text{OH}^- | \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Zn}$ с электродной реакцией



и др.

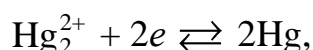
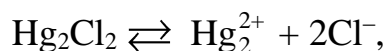
Среди электродов II рода большое практическое значение имеют каломельный и хлорсеребряный электроды.

Эти электроды используют в потенциометрии в качестве *электродов сравнения*, так как при заданной концентрации анионов в растворе (обычно KCl) и определенной температуре они имеют постоянное устойчивое значение электродного потенциала. Например, в каломельном электроде концентрация применяемого раствора KCl бывает разной (0,1 М, 1 М и насыщенный раствор). Потенциалы всех трех электродов с соответствующими концентрациями растворов имеют постоянное значение и приведены в таблице. При этом очевидно, что значения электродных потенциалов указанных электродов **не являются стандартными**.

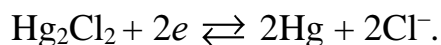
Каломельный электрод получил свое название от названия соли Hg_2Cl_2 («каломель»):



Процессы, протекающие на электроде



позволяют получить электродную реакцию



Из-за отличной воспроизводимости и простоты изготовления широко используется насыщенный каломельный электрод (насыщенный раствор KCl), потенциал которого $E_{\text{насыщ. каломел}} = 0,2415 \text{ В}$ при 298 К.

Окислительно-восстановительные электроды. Электронопроводящей фазой (твердой фазой) в этих электродах является инертный металл (Pt), а электролит содержит ионы или молекулы, содержащие в своем составе один и тот же элемент с различной степенью окисления. Примером таких электродов являются:

$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | (\text{Pt})$, электродная реакция: $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$,
 $\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_2 | (\text{Pt})$, электродная реакция: $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

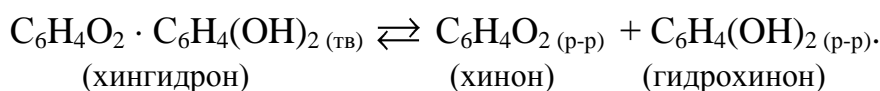
и т. п.

Среди окислительно-восстановительных электродов наибольшее практическое значение имеет хингидронный электрод:

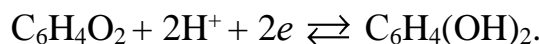


(платина опущена в кислый насыщенный водный раствор труднорастворимого хингидрона).

Хингидрон – это эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона (структурные формулы см. [1]). Это значит, что при его диссоциации образуются равные количества обоих соединений:



Запишем уравнение электродной реакции на хингидронном электроде, учитывая, что степени окисления двух атомов углерода, связанных в молекулах этих соединений с атомами кислорода, различны: в хиноне степень окисления +2, в гидрохиноне +1:



Уравнение Нернста для данного электрода с учетом электродной реакции запишется:

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}.$$

Однако, учитывая, что $a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} = a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}$, уравнение упрощается до вида:

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2$$

или

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

При $T = 298 \text{ K}$ получим

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

или окончательно

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^{\circ} - 0,059 \text{ pH}.$$

Хингидронный электрод часто используется в потенциометрии (см. далее) в качестве *индикаторного электрода* при определении pH раствора. Для этого собирают электрохимическую цепь из электрода сравнения (см. выше) и индикаторного (например, хингидронного) электрода в растворе с неизвестным pH. Измеряют на потенциометре величину ЭДС и, учитывая известное значение потенциала электрода сравнения, рассчитывают потенциал хингидронного электрода и, соответственно, величину pH неизвестного раствора.

Хингидронный электрод нельзя использовать в щелочной среде (происходит диссоциация гидрохинона, который является слабой двухосновной кислотой) и в присутствии окислителей или восстановителей. Оба условия нарушают обратимость электродной реакции и равное соотношение активностей двух форм.

Существуют также и некоторые другие виды электродов, о которых можно прочитать в учебной литературе [1–7].

Тема: КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ДИФфуЗИОННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

§ 15. Принципы классификации гальванических элементов

Электрохимические цепи (ГЭ) классифицируют по следующим двум признакам, не связанным между собой:

- характер суммарного процесса;
- наличие или отсутствие жидкостного (диффузионного) потенциала.

Суммарным процессом в ГЭ может быть химическая реакция (если электроды разные по природе) либо процесс выравнивания концентраций (активностей) ионов растворов, давлений газа на электродах и т. п. (если ГЭ состоит из двух одинаковых по природе электродов). В соответствии с этим критерием все ГЭ делятся на химические и концентрационные.

В химических или концентрационных гальванических элементах в зависимости от того, как составлена электрохимическая цепь, может присутствовать (или отсутствовать) жидкостное соединение между растворами. Это соединение (контакт между электролитами) приводит к появлению диффузионного потенциала. Независимо от характера суммарного процесса наличие контакта между электролитами обеспечивает перенос ионов из одного раствора в другой, и такие электрохимические цепи называются ГЭ с переносом (ГЭ имеет жидкостное соединение). Если же такого процесса нет – раствор общий для обоих электродов – ГЭ называют без переноса [1, 3, 5–7].

§ 16. Классификация гальванических элементов по характеру суммарного процесса

По характеру суммарного процесса все ГЭ делятся на химические и концентрационные.

Химические гальванические элементы (ХГЭ) всегда составлены из электродов, отличающихся по своей химической природе. В любом ХГЭ суммарным процессом является химическая (окислительно-восстановительная) реакция. Химическая реакция протекает

самопроизвольно ($\Delta G < 0$) и является в ХГЭ источником электрического тока (электрической энергии), поскольку приводит к переносу заряженных частиц в электрохимической цепи.

Очевидно, что движущая сила самопроизвольного процесса – разность в величине химических потенциалов продуктов реакции и исходных веществ. Как известно, отрицательное значение величина ΔG будет иметь при условии, что сумма химических потенциалов возможных продуктов меньше таковой для исходных реагентов:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i (\text{прод}) < \sum_{j=1}^k \nu_j \mu_j (\text{исход}).$$

Концентрационные гальванические элементы (КГЭ) всегда составлены из одинаковых по своей химической природе электродов, но отличающихся концентрациями, давлениями (активностями) одного и того же вещества на этих электродах. Очевидно, что в КГЭ суммарный процесс в виде окислительно-восстановительной реакции невозможен, так как на одинаковых по природе электродах протекает одна и та же электродная реакция, но в разных направлениях.

В КГЭ при замыкании внутренней цепи мы наблюдаем самопроизвольный переход вещества из области, где его химический потенциал μ_i выше, в область, где μ_i ниже, т. е. из раствора (электрода) с большей концентрацией (активностью, давлением) в раствор (электрод) с меньшей. Этот самопроизвольный процесс выравнивания концентраций (давлений, активностей) является причиной переноса заряженных частиц. Следовательно, источником тока (электрической энергии) в КГЭ является процесс выравнивания концентраций.

Действительно, в любом правильно составленном ГЭ величина ЭДС будет положительной ($E > 0$), поэтому величина $\Delta G < 0$. Это значит, что в любом правильно составленном ГЭ все процессы протекают самопроизвольно и системой совершается положительная электрическая работа $A_{\text{элек}} > 0$ за счет убыли энергии Гиббса ($-\Delta G = A_{\text{элек}}$).

§ 17. Классификация гальванических элементов по наличию или отсутствию жидкостного соединения

Вторым признаком, лежащим в основе классификации ГЭ, является наличие или отсутствие жидкостного (диффузионного) потенциала, т. е. разности потенциалов между двумя растворами

одного и того же или различных электролитов. Эта разность возникает при контакте (соединении) растворов двух электродов и происходящем в процессе работы ГЭ переносе ионов из одного раствора в другой. Поэтому все ГЭ делятся на элементы **с переносом** и **без переноса**.

Если оба электрода опущены в один и тот же общий раствор (сосуд), то не имеет смысла говорить о скачке потенциала между жидкими фазами, т. е. о наличии диффузионного потенциала. В электрохимических цепях, не имеющих жидкостного соединения, не происходит перенос ионов во внутренней цепи (раствор – общий для обоих электродов). Такие электрохимические цепи называются **ГЭ без переноса**.

Когда же два электрода помещены в разные сосуды с растворами одного и того же или различных по природе электролитов, то для работы ГЭ необходимо обеспечить контакт между растворами или осуществить жидкостное соединение. Благодаря этому ионы электролитов могут переходить из одного раствора в другой и переносить заряд во внутренней цепи ГЭ. Такие электрохимические цепи называют **ГЭ с переносом** (см. рис. 4.1).

В результате перехода ионов на границе раздела двух электролитов возникает скачок потенциала, который называют жидкостным или диффузионным потенциалом $E_{\text{диф}}$ (см. § 19).

В ГЭ с переносом контакт между растворами электролитов, например \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , осуществляют либо с помощью сифона, заполненного электролитом (рис. 4.1, а), либо с помощью пористой перегородки, разделяющей два раствора в одном сосуде (рис. 4.1, б).

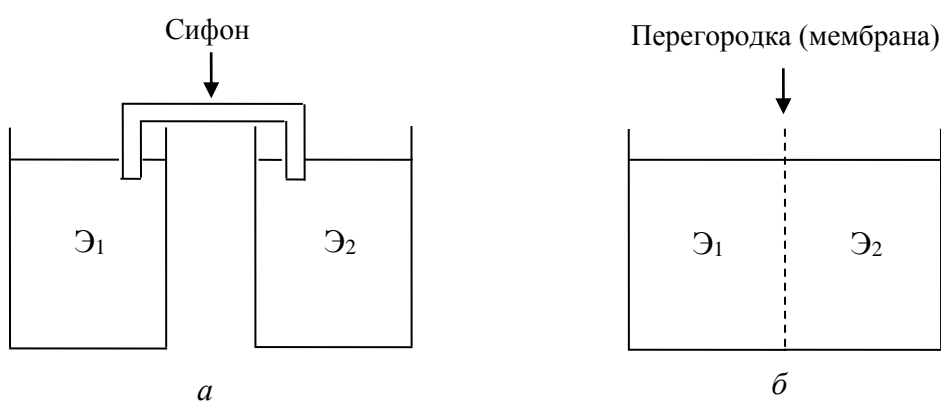


Рис. 4.1. Схема осуществления контакта между растворами во внутренней цепи ГЭ с переносом:
а – с помощью сифона; б – посредством мембраны

ГЭ с переносом по сравнению с элементами без переноса представляют более сложные системы с точки зрения как конструкционного оформления, так и термодинамики протекающего в них процесса.

Как следует из сказанного, сочетание указанных признаков приводит к существованию четырех типов ГЭ. Их классификация представлена на рис. 4.2.

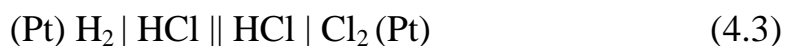
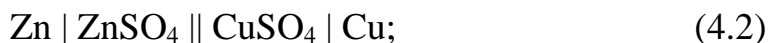
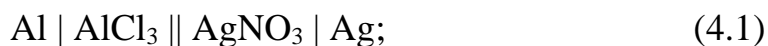


Рис. 4.2. Классификация гальванических элементов

§ 18. Примеры различных типов гальванических элементов

Запишем примеры (схемы) различных типов ГЭ в соответствии с рассмотренной классификацией.

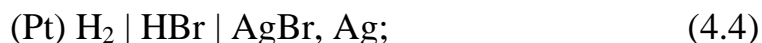
Химические элементы с переносом:



и т. п.

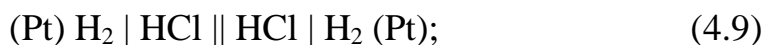
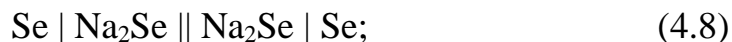
Двойная черта между электродами в записи ГЭ с переносом означает, что в элементе имеется солевой мостик, соединяющий два раствора, благодаря которому $E_{\text{диф}}$ практически сводится к минимуму или устраняется полностью (подробнее см. § 19).

Химические элементы без переноса:



и т. п.

Концентрационные элементы с переносом:

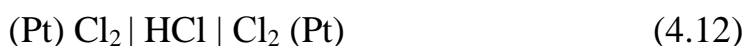


и т. п.

Концентрационные элементы без переноса. Очевидно, что практическое значение этот тип ГЭ будет представлять только тогда, когда будут различаться активности (давления) вещества твердой фазы правого и левого электродов (ведь раствор общий). Только в этом случае $E_{\text{пр}} \neq E_{\text{лев}}$ и $E \neq 0$.

Из рассмотренных нами в лекционном курсе типов электродов таким условиям могут удовлетворять только газовые электроды. Составленные из них КГЭ без переноса будут вырабатывать электрический ток в том случае, если давление газа на электродах будет отличаться. Причем отличие в величине давления должно быть таким, чтобы соблюдались правила составления ГЭ: $E_{\text{прав}} > E_{\text{лев}}$.

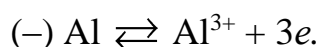
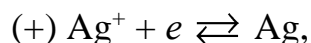
Примерами КГЭ без переноса могут служить:



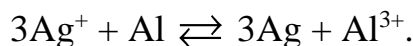
и т. п.

Рассмотрим характер суммарного процесса в некоторых из выше приведенных примеров ГЭ. Для этого распишем электродные реакции.

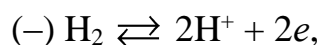
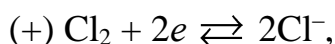
Например, в ГЭ, представленном на схеме в примере (4.1), на положительном и отрицательном электродах протекают следующие электродные реакции:



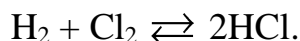
Суммарный процесс (окислительно-восстановительную реакцию) можно записать в виде



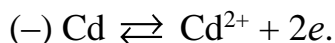
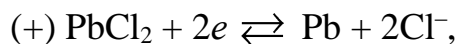
Для ГЭ в примерах (4.3) и (4.6) электродные реакции будут иметь вид:



а суммарным процессом будет



В ГЭ (4.5) имеем:

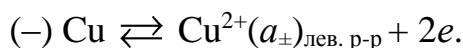
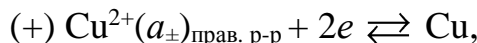


Суммарный процесс:

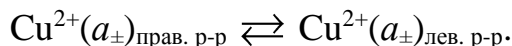


Таким образом, во всех ХГЭ (с переносом или без) источником тока является химическая реакция (ОВР).

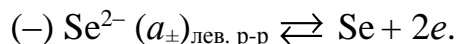
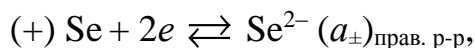
В КГЭ на электродах, имеющих одинаковую природу, протекают процессы с участием одних и тех же веществ, но в разных направлениях. Например, в ГЭ, представленном на схеме (4.7):



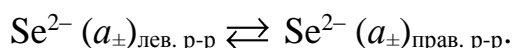
Суммарный процесс покажет направленность перехода ионов (выравнивания концентраций):



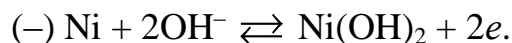
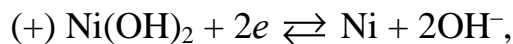
В ГЭ (4.8) имеем:



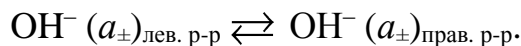
Суммарный процесс:



В ГЭ (4.10) на электродах получим:



Суммарный процесс:



Как следует из примеров (4.7), (4.8) и (4.10), суммарным процессом в любом КГЭ будет выравнивание активностей (концентраций) на электродах. Причем для варианта (4.7) ионы Cu^{2+} во внутренней цепи ГЭ переходят из правого раствора в левый, поскольку

$(a_{\pm})_{\text{прав. р-р}} > (a_{\pm})_{\text{лев. р-р}}$; для варианта (4.8) ионы Se^{2-} переходят из левого раствора в правый, поскольку $(a_{\pm})_{\text{лев. р-р}} > (a_{\pm})_{\text{прав. р-р}}$; для варианта (4.10) – ионы OH^- переходят из левого раствора в правый, поскольку $(a_{\pm})_{\text{лев. р-р}} > (a_{\pm})_{\text{прав. р-р}}$. Так как активности всех остальных участников на электродах одинаковы (в данном случае равны 1), то выравнивания их активностей не происходит, и в суммарном процессе они не участвуют.

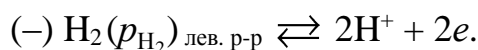
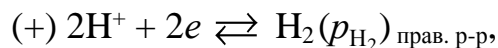
Выводы, касающиеся соотношения концентраций, могут быть получены и как результат суммарного процесса в каждом из рассмотренных КГЭ, и как условие, необходимое для правильного составления любого ГЭ: $E_{\text{прав}} > E_{\text{лев}}$.

Очевидно, что необходимое соотношение активностей на электродах можно получить, используя уравнение Нернста и рассматривая влияние активности на величину потенциала электрода, из которого составлен КГЭ. Например, чтобы в элементе (4.7) величина $E_{\text{прав}}$ была больше $E_{\text{лев}}$, активность ионов в правом растворе должна быть больше, чем в левом, а в примере (4.8) – наоборот.

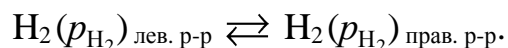
Таким образом, в КГЭ с переносом мы наблюдаем так называемый **диффузионный поток ионов**, или **массоперенос**, направленный из области (раствора) с большей в область (раствор) с меньшей концентрацией.

Напомним, что работа любого ГЭ сопровождается также электропереносом ионов, который необходим для сохранения электронейтральности двух растворов (см. § 8).

Как отмечалось выше, в КГЭ без переноса (раствор общий) должны отличаться активности вещества твердой фазы. Например, в КГЭ (4.11) условием правильно собранного элемента будет $(p_{\text{H}_2})_{\text{лев. р-р}} > (p_{\text{H}_2})_{\text{прав. р-р}}$. Суммарным процессом в данном КГЭ будет выравнивание давлений газа на электродах (активность ионов H^+ в обеих электродных реакциях одинакова):



Окончательно получим:



Во всех КГЭ (с переносом или без) источником тока (суммарным процессом) является процесс выравнивая концентраций или давлений участников на электродах.

§ 19. Диффузионный потенциал: причины появления и способы устранения

Диффузионный потенциал – это межфазный (гальвани) потенциал, возникающий на границе двух электролитов, в частности растворов. Поэтому в любых ГЭ с переносом, кроме учитываемых нами двух электродных потенциалов на границе «твердая фаза – раствор», существует также скачок потенциала на границе «раствор 1 – раствор 2», который называют диффузионным ($E_{\text{диф}}$) [1, 3, 7].

Если пренебречь межфазными потенциалами на других границах раздела фаз в электрохимической цепи, то величина ЭДС будет включать в себя три основные составляющие:

$$E = E_+ - E_- \pm E_{\text{диф}}.$$

Наличие диффузионного потенциала $E_{\text{диф}}$ усложняет анализ работы ГЭ или точное определение его ЭДС, так как величина $E_{\text{диф}}$ составляет $\approx 10^{-2}$ – 10^{-3} В. Причем этот вклад может быть как положительным (если $E_{\text{диф}} > 0$), так и отрицательным (если $E_{\text{диф}} < 0$).

Диффузионный (или жидкостный) потенциал $E_{\text{диф}}$ может возникать на границе как различных, так и одинаковых по природе растворов электролитов, которые мы приводим в контакт при замыкании внутренней цепи ГЭ. Причиной возникновения $E_{\text{диф}}$ является различие концентраций электролита в этих растворах и различие подвижностей диффундирующих ионов.

Рассмотрим возникновение $E_{\text{диф}}$ на примере концентрационного ГЭ, состоящего из двух газовых водородных электродов, разделенных пористой перегородкой (она препятствует смешению растворов, но не мешает переносу ионов из одного раствора в другой):



Пусть давление газа на обоих электродах $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, тогда, чтобы данный ГЭ был правильно составлен, величина $(a_{\pm})_{\text{прав. р-р}}$ должна быть больше, чем $(a_{\pm})_{\text{лев. р-р}}$ (этот вывод мы сделали, используя уравнение Нернста). В этом случае ионы будут переходить из правого раствора в левый, т. е. *диффузионный поток* будет направлен справа налево (против градиента концентрации). Следовательно, *массоперенос* осуществляется из катодного пространства в анодное (см. рис. 4.3, а).

Очевидно, что катионы H^+ и анионы Cl^- будут пересекать границу с неодинаковой скоростью. Уточним, подвижность каких ионов выше,

в таблице предельных подвижностей ионов (или предельных эквивалентных электропроводностей) [17]. Поскольку $\lambda_{\text{H}^+}^0 > \lambda_{\text{Cl}^-}^0$ (ионы водорода обладают самой высокой подвижностью среди всех ионов), то ионы H^+ будут пересекать границу между растворами быстрее, чем Cl^- . В результате распределение зарядов на границе двух растворов будет таким, как представлено на рис. 4.3, б.

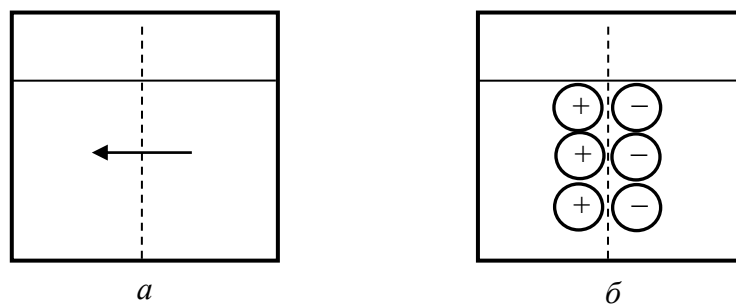


Рис. 4.3. Направление движения ионов H^+ и Cl^- в указанном КГЭ (а) и относительное расположение положительных и отрицательных зарядов на границе двух растворов (б)

Такое расположение катионов и анионов в ДЭС (слева от границы сконцентрированы катионы) приведет к тому, что скорость пересекающих границу ионов H^+ будет уменьшаться (одноименно заряженные частицы отталкиваются), а скорость анионов Cl^- – увеличиваться. Через некоторое время наступит состояние, когда скорости перехода катионов и анионов через границу выравниваются. В этих условиях устанавливается стационарная разность потенциалов, которая и называется диффузионным потенциалом $E_{\text{диф}}$.

Поскольку возникшее внутреннее электрическое поле противоположно внешнему, то оно будет затруднять направленное (по часовой стрелке) движение отрицательных зарядов в электрохимической цепи. Поэтому в данном случае $E_{\text{диф}}$ будет уменьшать ЭДС ГЭ, т. е. будет иметь отрицательный знак ($E_{\text{диф}} < 0$):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- - E_{\text{диф}}.$$

В противоположном случае, т. е. при обратном расположении ионов на границе, когда внутреннее поле будет совпадать с внешней разностью потенциалов, величина ЭДС будет увеличиваться ($E_{\text{диф}} > 0$).

Подводя итог сказанному, можно заключить:

- направленность перехода ионов электролита на границе двух растворов определяется величиной их активностей (диффузионный поток направлен против градиента концентрации);

- распределение зарядов на границе двух электролитов (внутреннее поле) определяется величиной подвижностей катионов и анионов.

На основании сказанного можно сделать вывод: **если активности ионов различны, но их подвижности одинаковы, то диффузионный потенциал не возникает.**

Очевидно, что для прецизионных исследований необходимо устранять диффузионный потенциал или сводить его к минимуму. При этом об устранении $E_{\text{диф}}$ можно вести речь лишь при условии, что контакт между растворами возникает в сифоне (растворы находятся в разных сосудах). Если же два раствора разделены диафрагмой, то устранить $E_{\text{диф}}$ технически невозможно.

Для устранения $E_{\text{диф}}$ в лабораторных условиях обычно используют так называемый «солевой мостик». Это сифон (или фильтровальная бумага), заполненный (пропитанная) электролитом с одинаковыми подвижностями катиона и аниона. Примером ионов с одинаковыми скоростями могут служить ионы K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- . Используя в солевом мостике концентрированные растворы KCl , KNO_3 и т. п., добиваются того, что большая часть тока во внутренней цепи ГЭ будет переноситься ионами с одинаковой скоростью. При этом одна граница контакта между электролитами заменяется на две, например, при использовании солевого мостика с KCl возникает две границы контакта: «электролит 1 – KCl » и « KCl – электролит 2». При этом на каждой из них величина $E_{\text{диф}}$ будет практически сведена к нулю (не будет или почти не будет происходить разделения зарядов). Конечно, использование для солевого мостика того или иного электролита возможно в том случае, если его ионы не образуют нерастворимого соединения с ионами электролита данного электрода.

Тема: ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

§ 20. Принцип потенциометрического метода

Измерение величины ЭДС ГЭ находит свое практическое применение в физико-химическом методе исследования – методе потенциометрии [1, 3, 6, 7].

Потенциометрия – это электрохимический метод исследования и анализа систем, в основе которого лежат термодинамические соотношения между ЭДС электрохимических цепей (или электродными потенциалами) с одной стороны и физико-химическими параметрами растворов и химических реакций – с другой.

Методом потенциометрии можно вычислить термодинамические характеристики химической реакции, протекающей в ГЭ; рассчитать величины a_{\pm} , γ_{\pm} , рН растворов; определить направленность химических (окислительно-восстановительных) реакций; рассчитать произведение растворимости труднорастворимых соединений и др.

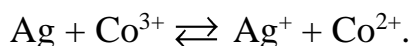
При проведении потенциометрических исследований электрохимическая цепь составляется с учетом поставленной задачи. Например, если необходимо рассчитать термодинамические характеристики суммарного процесса (ОВР), как это делалось для элемента Якоби – Даниэля, то природа электродов должна быть такой, чтобы суммарный процесс в ГЭ и представлял исследуемую реакцию. Если же мы определяем свойства или характеристики отдельного раствора, то электрохимическая цепь должна обязательно включать электрод, потенциал которого определяется этими характеристиками (зависит от них), т. е. является **индикаторным электродом**. При этом в паре с ним должен присутствовать **электрод сравнения**, имеющий при данных условиях постоянное устойчивое значение электродного потенциала. Очевидно, что в зависимости от поставленной задачи индикаторным может быть любой электрод. А в качестве электродов сравнения часто используют хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие электроды.

В любом случае экспериментальная часть потенциометрического исследования сводится к измерению ЭДС составленного ГЭ.

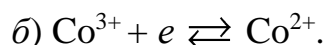
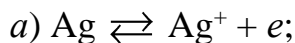
§ 21. Примеры вычислений с использованием потенциометрии

Рассмотрим примеры использования потенциометрии для различных практических целей.

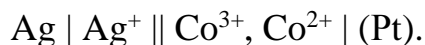
1. Определение термодинамических характеристик (ΔG , ΔH , ΔS , K_a) протекающей в ГЭ окислительно-восстановительной реакции. Предположим, что необходимо рассчитать термодинамические характеристики следующей окислительно-восстановительной реакции:



Напишем полуреакции, которые помогут выбрать электроды, необходимые для составления ГЭ, и по процессам, протекающим на них, учесть их расположение в ГЭ. Этими полуреакциями будут:



Очевидно, что для составления ГЭ необходимы серебряный электрод I рода и окислительно-восстановительный кобальтовый электрод. С учетом характера процессов – окисления (а) и восстановления (б) – схема ГЭ будет иметь вид:



Определив ЭДС собранного ГЭ компенсационным методом (вспомним, что процесс должен протекать термодинамически обратимо), можно рассчитать максимальную полезную (электрическую) работу $A'_{\text{элек}}$ и термодинамические характеристики исследуемой реакции по известным термодинамическим соотношениям (см. § 13).

Примером подобных вычислений может также служить лабораторная работа «Определение ЭДС гальванического элемента Якоби – Даниэля и вычисление термодинамических характеристик реакции, протекающей в нем» [6].

2. Определение средней ионной активности раствора сильного электролита. Например, необходимо определить активность ионов Ni^{2+} , т. е. величину a_{\pm} , в растворе NiSO_4 .

Собираем электрод, чей потенциал будет зависеть от активности ионов Ni^{2+} . Очевидно, это будет никелевый электрод I рода, опущенный в исследуемый раствор: $\text{NiSO}_4 | \text{Ni}$. Этот электрод в данном случае выполняет роль индикаторного электрода. Его электродный

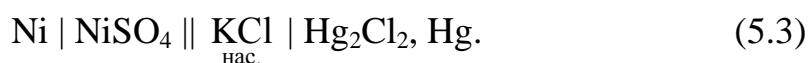
потенциал при 298 К будет зависеть от искомой активности следующим образом:

$$E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}, \quad (5.1)$$

откуда можно рассчитать искомую величину:

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{\frac{2(E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} - E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\circ})}{0,059}}. \quad (5.2)$$

Но для решения уравнения (5.2) необходимо определить $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}$, используя измеренную ЭДС ГЭ. Для этого собирают ГЭ следующего вида:



Электродом сравнения в данном случае выбрали насыщенный каломельный электрод, у которого в данных условиях $E_{\text{нас. кал}} = 0,2415 \text{ В}$ (при 298 К).

Измерив на потенциометре величину ЭДС ГЭ (E), которая равна

$$E = E_{\text{нас. кал}} - E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}, \quad (5.4)$$

рассчитывают $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}$ из формулы (5.4) и определяют $a_{\text{Ni}^{2+}}$ по уравнению (5.2).

Можно также рассчитать средний ионный коэффициент активности данного электролита γ_{\pm} , если бы нам была известна моляльность раствора NiSO_4 m . Вспомним, что

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m\nu_{\pm}} = \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{m\nu_{\pm}}.$$

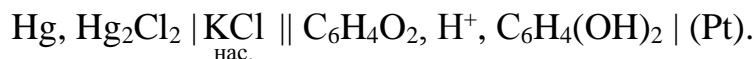
Поскольку для NiSO_4 средний ионный стехиометрический коэффициент $\nu_{\pm} = 1$, то окончательно получим:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{m(\text{NiSO}_4)}.$$

3. Определение pH раствора. Для определения pH неизвестного раствора собирают гальванический элемент, в котором в качестве индикаторного используют электрод, чей потенциал зависит от pH раствора (конечно, с учетом возможности его использования в кислых или щелочных растворах).

Например, в качестве индикаторного можно взять хингидронный электрод, а в качестве электрода сравнения – насыщенный каломельный электрод (см. § 14).

В соответствии со значением электродных потенциалов (при 298 К $E^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = 0,699 \text{ В}$, а $E_{\text{нас. кал}} = 0,2415 \text{ В}$) схема ГЭ будет иметь вид:



Измеренная ЭДС составленного ГЭ равна

$$E = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} - E_{\text{нас. кал.}} \quad (5.5)$$

Учитывая свойства хингидронного электрода и, в частности, равенство концентраций хинона и гидрохинона в растворе, величина его электродного потенциала при 298 К может быть записана следующим образом:

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} - 0,059 \text{ рН}. \quad (5.6)$$

Измерив величину E и подставив в формулу (5.5) значение $E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}$ из уравнения (5.6), получим

$$E = E^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} - 0,059 \text{ рН} - E_{\text{нас. кал.}},$$

откуда рассчитываем величину рН исследуемого раствора ($T = 298 \text{ К}$):

$$\text{рН} = \frac{E^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} - E - E_{\text{нас. кал.}}}{0,059}. \quad (5.7)$$

Определение рН (рОН) щелочных растворов удобно производить при помощи гидроксидметаллических электродов II рода. Для этих целей собирают ГЭ, например, из гидроксидцинкового электрода II рода, который выполняет роль индикаторного электрода, и насыщенного каломельного как электрода сравнения. Учитывая, что $E^{\circ}_{\text{Zn}(\text{OH})_2 | \text{Zn}, \text{OH}^-} = -1,245 \text{ В}$, схема ГЭ будет следующей:



Для измеренной ЭДС можно записать:

$$E = E_{\text{нас. кал.}} - E_{\text{Zn}(\text{OH})_2 | \text{Zn}, \text{OH}^-} \quad (5.9)$$

или, используя уравнение Нернста для гидроксидцинкового электрода при 298 К, получим

$$E = E_{\text{нас. кал}} - E_{\text{Zn(OH)}_2 | \text{Zn, OH}^-}^{\circ} - 0,059 \text{ pOH}, \quad (5.10)$$

откуда рассчитываем искомое значение pOH:

$$\text{pOH} = \frac{E_{\text{нас. кал}} - E - E_{\text{Zn(OH)}_2 | \text{Zn, OH}^-}^{\circ}}{0,059}. \quad (5.11)$$

Определение pH (pOH) водных растворов можно производить также с использованием газовых водородного или кислородного электродов, основной недостаток которых – относительная сложность конструкции, а также потребность в наличии источника газа (H_2 или O_2). Вместе с этим данные электроды могут функционировать как в кислой, так и в щелочной средах и, соответственно, пригодны для определения pH любых растворов.

4. Определение направленности (термодинамической возможности протекания) химической реакции. Потенциометрия подразумевает не только экспериментальное определение ЭДС ГЭ, но и возможность использования табличных величин стандартных электродных потенциалов изучаемых электродов для решения поставленных задач.

Действительно, при определении направленности интересующего нас процесса задача значительно упрощается, если мы будем рассматривать стандартные условия ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$ и активности всех участников $a_i = 1$). Это позволит не проводить экспериментальные измерения ЭДС, а воспользоваться только табличными значениями стандартных электродных потенциалов.

Например, мы хотим определить, в каком направлении при стандартных условиях будет протекать реакция



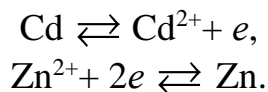
Термодинамическим критерием направленности в наших условиях является величина стандартного изменения энергии Гиббса ΔG_T° .

Вспомним, если $\Delta G_T < 0$ (в нашем случае $\Delta G_T^{\circ} < 0$) – процесс идет самопроизвольно в прямом направлении, если же $\Delta G_T > 0$ (в нашем случае $\Delta G_T^{\circ} > 0$), то процесс идет самопроизвольно в обратном направлении.

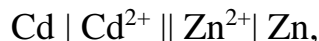
Как известно, величина ΔG_T° может быть рассчитана с использованием стандартной ЭДС ГЭ, в котором при стандартных условиях может протекать исследуемая реакция:

$$\Delta G_T^{\circ} = -zFE^{\circ}. \quad (5.12)$$

В случае прямого направления реакции на электродах должны протекать следующие процессы или полуреакции:



Следовательно, для предполагаемой реакции схема ГЭ должна иметь вид:



а величина ЭДС (в соответствии с ее определением как $E = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}}$) будет равна:

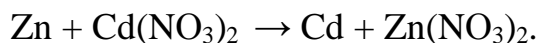
$$E^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}}^{\circ}. \quad (5.13)$$

Подставив в формулу (5.13) значения стандартных электродных потенциалов из таблицы [17]:

$$E^{\circ} = -0,763 - (-0,403) = -0,360 \text{ В},$$

получим, что рассчитанная величина $E^{\circ} < 0$. Следовательно, с учетом формулы (5.12), для данного процесса величина ΔG_T° **будет положительной** ($\Delta G_T^{\circ} > 0$).

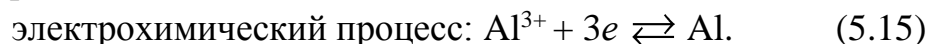
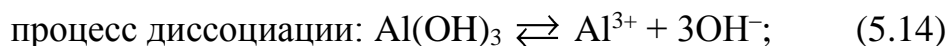
Таким образом, представленная химическая реакция при стандартных начальных условиях самопроизвольно будет протекать в обратном направлении, т. е. термодинамически возможен только следующий процесс:



5. Определение произведения растворимости труднорастворимого соединения. Выясним, какая взаимосвязь существует между произведением растворимости (ПР) труднорастворимого соединения, которое входит в состав электрода II рода, и электродными потенциалами соответствующих электродов I и II рода.

Рассмотрим любой электрод II рода, например гидроксидально-ниевый электрод $\text{OH}^- \mid \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Al}$.

Известно, что на нем могут одновременно протекать следующие процессы:



В результате сложения получим электродную реакцию:



Сравнивая уравнения (5.15) и (5.16), делаем вывод, что этот электрод можно рассматривать как обратимый относительно аниона (5.16) и относительно катиона (5.15).

Для процесса, представленного уравнением (5.15), имеем

$$E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}} \quad (5.17)$$

или, учитывая, что выражение (5.17) описывает электродный потенциал электрода I рода, запишем

$$E_{\text{I}} = E_{\text{I}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}}. \quad (5.18)$$

Для реакции, представленной уравнением (5.16), можно записать:

$$E_{\text{Al(OH)}_3|\text{Al}, \text{OH}^-} = E_{\text{Al(OH)}_3|\text{Al}, \text{OH}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{a_{\text{OH}^-}^3} \quad (5.19)$$

или, учитывая, что выражение (5.19) описывает электродный потенциал электрода II рода, перепишем:

$$E_{\text{II}} = E_{\text{II}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{a_{\text{OH}^-}^3}. \quad (5.20)$$

При этом очевидно, что независимо от способа описания электрода, т. е. вида записи уравнения электрохимической реакции, численное значение электродного потенциала должно быть одним и тем же. Поэтому, учитывая, что $E_{\text{I}} = E_{\text{II}}$, приравняем выражения (5.18) и (5.20):

$$E_{\text{I}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}} = E_{\text{II}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{a_{\text{OH}^-}^3}.$$

После преобразования последнего уравнения получим

$$E_{\text{II}}^{\circ} - E_{\text{I}}^{\circ} = \frac{0,059}{3} (\lg a_{\text{Al}^{3+}} + \lg a_{\text{OH}^-}^3)$$

или

$$E_{\text{II}}^{\circ} - E_{\text{I}}^{\circ} = \frac{0,059}{3} \lg (a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3). \quad (5.21)$$

Очевидно, что в уравнении (5.21) под логарифмом стоит произведение активностей труднорастворимого соединения. Поскольку насыщенный раствор любого труднорастворимого соединения является

очень разбавленным, то активности можно заменить концентрациями ионов и считать, что произведение активностей и произведение растворимостей совпадают.

Учитывая сказанное, перепишем уравнение (5.21):

$$E_{\text{II}}^{\circ} - E_{\text{I}}^{\circ} = \frac{0,059}{3} \lg \text{ПР}_{\text{Al(OH)}_3},$$

откуда получаем

$$\lg \text{ПР}_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{(E_{\text{II}}^{\circ} - E_{\text{I}}^{\circ})3}{0,059},$$

или в общем случае при 298 К:

$$\lg \text{ПР}_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{(E_{\text{II}}^{\circ} - E_{\text{I}}^{\circ})z}{0,059}. \quad (5.22)$$

Уравнение (5.22) выражает связь между ПР труднорастворимого соединения и стандартными потенциалами соответствующих электродов (электродов I и II рода).

Проиллюстрируем полученную формулу конкретными вычислениями. Например, пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, вычислим ПР труднорастворимого соединения PbBr_2 . Очевидно, что в данном случае мы должны рассматривать связь ПР со стандартными электродными потенциалами бромидсвинцового электрода II рода и свинцового электрода I рода.

Запишем формулу (5.22):

$$\lg \text{ПР}_{\text{PbBr}_2} = \frac{(E_{\text{PbBr}_2 | \text{Pb, Br}^-}^{\circ} - E_{\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}}^{\circ})2}{0,059},$$

выразим из нее ПР:

$$\text{ПР}_{\text{PbBr}_2} = 10^{\frac{(E_{\text{PbBr}_2 | \text{Pb, Br}^-}^{\circ} - E_{\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}}^{\circ})2}{0,059}}$$

и, подставив значения стандартных электродных потенциалов, взятые в таблице справочника [17], получим

$$\text{ПР}_{\text{PbBr}_2} = 10^{\frac{(-0,284+0,126)2}{0,059}} = 4,4 \cdot 10^{-6}$$

(табличная величина $\text{ПР}_{\text{PbBr}_2} = 4,5 \cdot 10^{-6}$).

§ 22. Понятие об электролизе

Рассматривая электрохимические цепи, или ГЭ, мы выяснили, что это устройства, в которых энергия химического процесса превращается в электрическую. Это значит, что в результате процессов, протекающих на электродах самопроизвольно, возникает электрический ток (появляется разность потенциалов). Эти устройства повсеместно используются на практике в виде батареек, аккумуляторов, топливных элементов и т. п. и являются химическими источниками тока [3, 5].

Но есть устройства, в которых поданное внешнее напряжение вызывает определенные химические превращения или процессы. Такие устройства называются электролизерами, а протекающий в них процесс – электролизом [1, 3, 4].

Электролиз – это электрохимический процесс, протекающий в растворе (или расплаве) электролита под действием **внешнего источника тока**. Его закономерности подчиняются кинетике электрохимических реакций. Путем электролиза можно провести процессы, самопроизвольное протекание которых, согласно законам термодинамики, невозможно.

На практике электролиз используется для получения гальванических (антикоррозионных, декоративных и других функциональных) покрытий. Электролиз является практически единственным способом получения важнейших металлов (Al, Mg). Электролиз имеет большое значение для получения таких важных для синтеза лекарственных препаратов веществ, как амины и спирты. Амины получают восстановлением соответствующих нитросоединений в присутствии катализаторов в спиртоводной среде, а спирты – при катодном восстановлении кислот, кетонов и альдегидов.

Покажем принципиальную разницу между процессами, протекающими в ГЭ, и явлением электролиза. Сравним принцип работы ГЭ и электролизера.

В электрохимической цепи отрицательные частицы двигаются по часовой стрелке: от левого электрода к правому во внешней цепи (электроны) и от правого к левому – во внутренней (анионы). В ГЭ катодом (на нем идет процесс восстановления) будет положительный электрод, а анодом (на нем идет процесс окисления) – отрицательный. Например, в ХГЭ без переноса с раствором HCl:



будут протекать следующие процессы (рис. 5.1):

на катоде: $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$,

на аноде: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$,

суммарный процесс: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$.

Движущей силой процесса является самопроизвольная химическая реакция, а главной характеристикой процесса – величина возникающей в элементе ЭДС (E).

Если же раствор HCl налить в электролизер и подать внешнюю разность потенциалов, то восстановление ионов H^+ будет идти на отрицательном электроде (на него от внешнего источника тока подаются электроны), а окисление ионов Cl^- будет происходить на положительном. Это значит, что в электролизере анодом будет положительный электрод, а катодом – отрицательный.

Следовательно, при электролизе HCl происходят следующие процессы (рис. 5.2):

на катоде: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$,

на аноде: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$,

суммарный процесс: $2\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$.

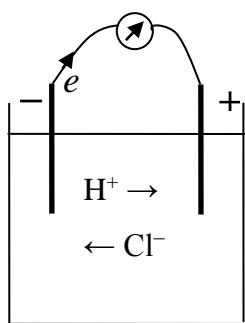


Рис. 5.1. Общая схема процессов, протекающих в ГЭ (стрелками указано направление движения ионов во внутренней цепи – электроперенос)

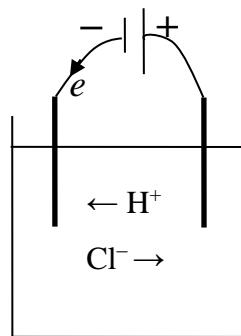


Рис. 5.2. Общая схема процессов, протекающих в электролизере (стрелками указано направление движения ионов во внутренней цепи)

Так же, как и в цепи ГЭ, в электролизере отрицательные заряды движутся по замкнутому контуру, меняя на электродах свою природу: электроны – во внешней цепи и ионы – во внутренней. Однако направление движения ионов в растворе по отношению к электродам с учетом их знака другое: анионы двигаются к положительно заряженному, а катионы – к отрицательно заряженному электроду. Причем в электролизере движение заряженных частиц – это результат их притяжения к противоположному по знаку электроду, и **без внешнего**

источника тока эти процессы не идут. Следовательно, в электролизере, прикладывая внешнюю разность потенциалов, мы совершаем работу над системой, и потому $A' < 0$. Это значит, что процесс разложения HCl на элементы сопровождается увеличением энергии Гиббса ($\Delta G > 0$) и является несамопроизвольным. Однако под действием электрического тока этот процесс легко осуществим.

При электролизе количественной характеристикой электрохимической реакции является сила тока, протекающего в цепи (например, для окисления слабого восстановителя необходимо создать на аноде большее напряжение, а следовательно, и большую силу тока, и наоборот).

Электроды в электролизерах могут быть изготовлены из различных материалов и сплавов и к ним предъявляются особые требования.

При электролизе на отрицательно заряженном электроде (катоде) протекают процессы восстановления, например $\text{M}^{z+} + ze \rightarrow \text{M}$, $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Вещество катода при электролизе обычно остается неизменным, поэтому при выборе материала катода учитывают, в основном, его коррозионную стойкость в данном электролите.

На положительно заряженном электроде (аноде) проходят реакции окисления. Для растворимого анода типична реакция $\text{M} \rightarrow \text{M}^{z+} + ze$, а для инертного – разряд анионов и другие окислительно-восстановительные процессы, например $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$. К инертным анодам относят железные и никелевые в щелочной среде и платиновые в большинстве сред (также из графита или из современных сплавов, на которых при окислении образуются защитные пленки).

Если в растворе находится несколько веществ, способных окисляться или восстанавливаться, то в первую очередь будет окисляться на аноде вещество с наименьшим окислительно-восстановительным потенциалом, а на катоде будет восстанавливаться вещество с наибольшим потенциалом. Определение очередности реакций производят с учетом таблиц стандартных потенциалов. Если продукты катодной и анодной реакции способны взаимодействовать между собой, то катодное и анодное пространство разделяют диафрагмой из асбеста, стекловолокна и других материалов.

По законам Фарадея можно рассчитать массу вещества, которое должно выделиться на электроде и определить количество прошедшего электричества. Однако в большинстве случаев электрохимическому изменению подвергается меньшая масса данного вещества по сравнению с рассчитанной. Такое кажущееся отступление от законов Фарадея объясняется тем, что превращению подвергается не одно,

Лекция 5

а несколько веществ. Чтобы учесть влияние побочных реакций (или для оценки потерь электричества на них) введено понятие «выход по току» γ :

$$\gamma = \frac{m_{\text{экс}}}{m_{\text{теор}}} \text{ или } \gamma = \frac{q_i}{\sum q_i},$$

где $m_{\text{экс}}$ и $m_{\text{теор}}$ – масса вещества, найденная из опыта и рассчитанная по законам Фарадея соответственно;

q_i и $\sum q_i$ – количество электричества, расходуемое на данную реакцию, и общее количество прошедшего электричества. Есть и другие характеристики процесса электролиза, смысл и вычисление которых рассматриваются в спецкурсах.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Тема: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 23. Цели и задачи химической кинетики

Химическая кинетика – это раздел физической химии, который изучает скорость протекания химических реакций и их механизм, т. е. закономерности протекания химического процесса во времени.

Сравнивая задачи химической термодинамики и кинетики, следует отметить, что термодинамика позволяет только предсказывать возможность протекания той или иной реакции с точки зрения энергетики: например, если $\Delta G_{P, T} < 0$, то реакция возможна, а если $\Delta G_{P, T} > 0$, то реакция в прямом направлении не пойдет. Но химическая термодинамика ничего не говорит нам о величине скорости процесса. Следовательно, термодинамический критерий направленности является необходимым, но не достаточным условием для оценки возможности протекания данного процесса и его практической реализации.

Действительно, многие реакции **термодинамически возможны, но кинетически заторможены**. Это значит, что несмотря на отрицательный знак величины $\Delta G_{P, T}$, скорость их протекания в данных условиях очень мала, и потому такая реакция не представляет практического интереса для технологии.

Как правило, это реакции с большой величиной энергии активации или потенциального барьера, т. е. реакции, требующие для своего протекания каких-либо источников энергии (активации).

Химическая кинетика изучает процессы, протекающие за определенный промежуток времени, поэтому **важнейший параметр химической кинетики – это время (τ)**. В химической термодинамике обратимых процессов параметр τ отсутствует (изучаются равновесные процессы).

Химическая кинетика изучает зависимость скорости химической реакции от различных факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры и др. Знание законов кинетики позволяет регулировать скорость протекания процесса, ведь она должна быть не очень малой, но и не слишком большой (взрыв). От того насколько

оптимальной в данных условиях будет скорость реакции, зависят многие важные характеристики технологического процесса: выход продуктов, производительность труда и аппаратуры, рентабельность производства и др.

Химическая кинетика делит все реакции на **элементарные** (простые) и **сложные**.

Элементарная реакция (стадия) – это единственный акт взаимодействия частиц (ионов, атомов, молекул) с образованием продуктов (без промежуточных соединений). Причем эти продукты могут быть исходными реагентами для следующей элементарной стадии.

Исследования показывают, что большинство реакций являются сложными, т. е. протекают через ряд элементарных стадий или реакций. Для того чтобы управлять химическим процессом, необходимо знать его механизм. **Знать механизм реакции – это значит знать количество и последовательность протекания всех элементарных стадий или реакций, составляющих сложный процесс.** Итак, под механизмом сложной реакции понимают совокупность всех элементарных стадий, приводящих к конечным продуктам.

На современном этапе своего развития химическая кинетика не может теоретически, без проведения экспериментов, сказать о том, как протекает реакция, каков ее механизм. Механизм многих реакций остается неизвестным также из-за того, что промежуточные продукты в элементарных стадиях являются короткоживущими (очень неустойчивыми) частицами, которые трудно обнаружить аналитически и экспериментально доказать их существование. Для многих сложных реакций с помощью программного обеспечения подбирают некие математические модели или схемы, хорошо описывающие экспериментальные закономерности. Эти модели и принимаются за гипотетический механизм реакции.

Любое уравнение сложной реакции не отражает ее истинный механизм (записываются только исходные вещества и продукты).

Например, известная реакция, имеющая простую запись



на самом деле протекает в три последовательные элементарные стадии с участием радикалов:



Как следует из уравнений (6.2)–(6.4), в реакции участвуют 5 компонентов: 2 исходных (H_2 , I_2), 2 промежуточных ($\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{I}}$) и один продукт (HI).

Безусловно, только зная механизм и кинетические закономерности протекания реакции, можно проводить конкретные расчеты и решать практические задачи.

§ 24. Классификация химических реакций по кинетическим признакам

Химические реакции делятся на следующие типы.

1. Кинетически обратимые и необратимые. Большинство реакций являются обратимыми, т. е. могут одновременно протекать в обоих направлениях. Но часто скорость обратной реакции \overleftarrow{v} в данных условиях настолько мала, что можно принять

$$\overrightarrow{v} \gg \overleftarrow{v}$$

и считать такую реакцию необратимой.

Вместе с тем можно создать условия, чтобы реакция протекала необратимо: для этого необходимо выводить из реакционной зоны продукты реакции (в соответствии с принципом Ле Шателье).

2. Простые и сложные. Простые, или элементарные, реакции протекают только в одну стадию и, следовательно, необратимы. Сложные состоят из нескольких элементарных стадий (или простых реакций), протекающих последовательно или параллельно. К сложным реакциям относятся и обратимые.

3. Статические и динамические. Статические реакции протекают в статических условиях, т. е. в закрытых системах при $V = \text{const}$. Отличительным признаком их протекания является отсутствие массового обмена с окружающей средой.

Динамические реакции – это реакции в потоке ($V \neq \text{const}$). Протекают в открытых системах, причем реакционная смесь непрерывно подается в реактор, а продукты также непрерывно из него выводятся. При протекании реакций в таких условиях происходит обмен и веществом (массой), и энергией. Реакции в открытых системах достаточно часто встречаются в химической технологии и характеризуются сложными кинетическими закономерностями.

4. Гомогенные и гетерогенные (по количеству участвующих в реакции фаз). Гомогенные реакции протекают в одной фазе. Гетеро-

генные протекают на границе раздела фаз, например, на границах т – г, т – ж, т₁ – т₂, ж – г, ж₁ – ж₂. Скорость гетерогенных реакций во многом определяется величиной площади поверхности раздела фаз.

Примером гетерогенных реакций являются каталитические реакции, т. е. реакции с участием катализатора, представляющего другую, по сравнению с реагентами, фазу (гетерогенный катализ).

§ 25. Скорость реакции по реагенту

Пусть протекает реакция



Обозначим символом ν_i (ν_A , ν_B , ν_C , ν_D) скорость реакции по i -му веществу (реагенту). Причем ν_A , ν_B – скорость расходования исходных веществ А и В, а ν_C , ν_D – скорость образования продуктов С и D.

Скоростью реакции по i -му веществу называется изменение количества этого вещества в молях за единицу времени τ и в единице реакционного пространства R (V или S):

$$\nu_i = \mp \frac{1}{R} \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (6.6)$$

Уравнение (6.6) справедливо для любого компонента в любых условиях и для любых реакций [1, 2].

Скорость – величина положительная, поэтому для исходных веществ в формуле (6.6) ставим знак «–», поскольку для них $\frac{dn_i}{d\tau} < 0$, а для продуктов ставим знак «+», поскольку для них $\frac{dn_i}{d\tau} > 0$.

Реакционным пространством для гомогенных реакций, протекающих в одной фазе, является объем: $R \equiv V$, а для гетерогенных реакций реакционным пространством является площадь поверхности раздела фаз: $R \equiv S$.

Как известно, реакции могут протекать как в открытых, так и в закрытых системах. При этом закрытая система обменивается с окружающей средой только энергией и не обменивается веществом (реакции в статических условиях). В этих условиях изменение количества вещества с течением времени происходит только за счет протекания химической реакции. В химической технологии закрытой системе соответствует прерывный процесс (например, в чанах или автоклавах).

В открытой системе возможен обмен не только энергией, но и веществом. Поэтому в открытой системе необходимо учитывать, что на изменение концентрации вещества влияет и массообмен. Открытой системе в химической технологии соответствует непрерывный процесс, т. е. процесс в потоке. Примером открытых систем являются реакторы непрерывного действия (так называемые реакторы идеального смешения и идеального вытеснения). Кинетика реакций, протекающих в открытых системах, более сложная, чем в закрытых.

В дальнейшем будем рассматривать гомогенные реакции ($R \equiv V$) в закрытых системах ($V = \text{const}$) при $T = \text{const}$. Тогда уравнение (6.6) примет вид:

$$v_i = \mp \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (6.7)$$

Поскольку во время реакции объем системы не меняется (для закрытых систем $V = \text{const}$), то

$$\mp \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{d\tau} = \mp \frac{dc_i}{d\tau}. \quad (6.8)$$

Итак, для гомогенной реакции в закрытой системе имеем

$$v_i = \mp \frac{dc_i}{d\tau}, \text{ (моль/л) \cdot время}^{-1}. \quad (6.9)$$

Следовательно, скорость по реагенту равна изменению концентрации этого вещества в единицу времени.

Очевидно, что уравнение (6.9) можно записать и в интегральном виде:

$$v_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau}. \quad (6.10)$$

Уравнение (6.9) позволяет вычислить истинную, а (6.10) – среднюю скорость по веществу.

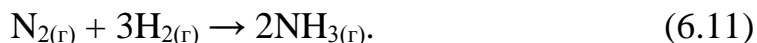
§ 26. Скорость реакции в целом. Связь между скоростью по веществу и скоростью реакции

Скорость расходования или образования вещества (скорость реакции по веществу) для каждого реагента своя, так как реагенты вступают в реакцию и образуются в реакции в соответствии со своими

стехиометрическими коэффициентами. Это значит, что если коэффициенты не одинаковы, то в единицу времени вступает и образуется разное количество каждого из участников.

Очевидно, что скорость всей реакции должна быть одной и той же величиной независимо от того, по какому участнику она рассчитывается.

Получим выражение для скорости реакции. Рассмотрим конкретный процесс:



Пусть за 5 секунд ($\tau = 5$ с) расходуется 0,1 моль/л N_2 . Это значит, что если $\Delta c_{\text{N}_2} = -0,1$ моль/л, то, в соответствии со стехиометрическими коэффициентами, $\Delta c_{\text{H}_2} = -0,3$ моль/л, а $\Delta c_{\text{NH}_3} = 0,2$ моль/л.

Вычислим скорость (моль/(л · с)) по каждому реагенту по формуле (6.9) или (6.10):

$$v_{\text{N}_2} = -\frac{dc_{\text{N}_2}}{d\tau} = -\left(\frac{-0,1}{5}\right) = 0,02;$$

$$v_{\text{H}_2} = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = -\left(\frac{-0,3}{5}\right) = 0,06;$$

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{d\tau} = \left(\frac{0,2}{5}\right) = 0,04.$$

Очевидно, что $v_{\text{N}_2} \neq v_{\text{H}_2} \neq v_{\text{NH}_3}$. Но если рассчитать для каждого из участников отношение его скорости к стехиометрическому коэффициенту, то получим численно равную для всех величину:

$$\frac{v_{\text{N}_2}}{\nu_{\text{N}_2}} = \frac{v_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{v_{\text{NH}_3}}{\nu_{\text{NH}_3}} = 0,02 = \text{const}. \quad (6.12)$$

Эту величину и приняли за скорость реакции. Следовательно, для любой реакции будем иметь

$$\frac{v_i}{\nu_i} = \text{const} = v_{\text{реакции}} \quad \text{или} \quad v_{\text{реакции}} = \frac{v_i}{\nu_i}. \quad (6.13)$$

Скоростью реакции называется отношение скорости по веществу к его стехиометрическому коэффициенту.

Уравнение (6.13) выражает связь между скоростью реакции в целом v и скоростью реакции по i -му реагенту v_i . Как следует из выражения (6.13), скорость по веществу может быть рассчитана как

$$v_i = \nu_i v. \quad (6.14)$$

Для нашей реакции имеем: $v_{N_2} = v$, $v_{H_2} = 3v$, $v_{HN_3} = 2v$.

Учитывая формулы (6.9) и (6.13), получим дифференциальное выражение, связывающее скорость реакции со скоростью по веществу:

$$v = \mp \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau}. \quad (6.15)$$

По уравнению (6.15) можно рассчитать истинную скорость химической реакции через скорость любого из участников. Итак, *скорость химической реакции, являясь величиной положительной, имеет одинаковое значение (в данный момент времени) независимо от того, через скорость какого реагента она рассчитана.*

§ 27. Вычисление скорости по реагенту. Кинетические кривые

Изучение кинетики химических реакций подразумевает получение экспериментальных данных о зависимости текущей концентрации реагирующих (образующихся) веществ от времени.

Методы определения текущей концентрации можно разделить на две известные группы:

– физико-химические методы, когда измеряется не сама концентрация, а какое-либо физико-химическое свойство системы, зависящее от нее. Как известно, эта группа методов позволяет проводить анализ самой реакционной смеси (без взятия отдельных проб);

– химические (аналитические) методы, в которых непосредственно измеряется текущая концентрация. Для этого периодически производится отбор реакционной смеси и ее количественный анализ. Существует множество точных аналитических методов определения концентрации на современной аппаратуре.

Полученные экспериментальные зависимости $c = f(\tau)$ могут быть представлены графически и называются **кинетическими кривыми**. Кинетические кривые могут иметь разный вид в зависимости от того, является ли данное вещество исходным реагентом или продуктом реакции, участвует ли оно в простой реакции или сложной.

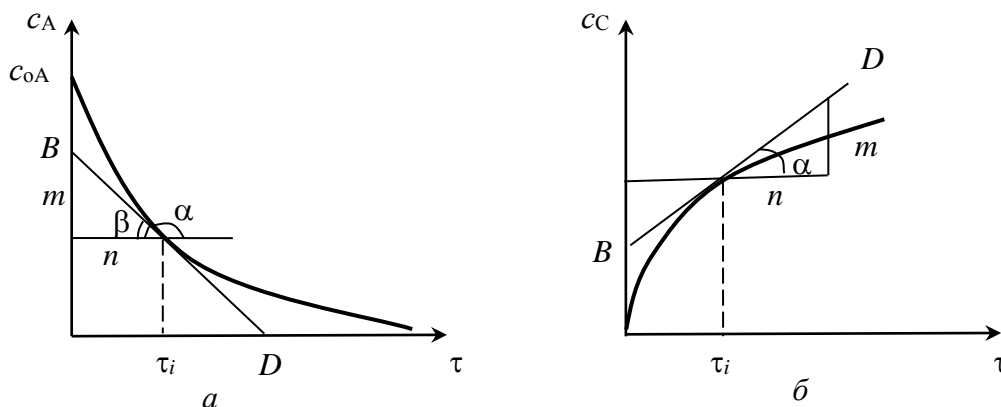
Например, для элементарной реакции



кинетическая кривая для исходного вещества А или В имеет вид, представленный на рисунке, а, а для продукта реакции С – на рисунке, б.

Лекция 6

С помощью кинетических кривых можно рассчитать истинную скорость по данному веществу v_i , т. е. скорость в данный момент времени τ_i .



Кинетическая кривая для исходного вещества А (а)
и для продукта реакции С (б) в элементарной реакции (6.16):
BD – касательная в точке, соответствующей данному моменту времени τ_i

Истинная скорость в момент времени τ_i для исходного вещества в соответствии с уравнением (6.9) будет равна:

$$(v_A)_{\tau_i} = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\beta = \frac{m}{n},$$

а для продукта реакции

$$(v_C)_{\tau_i} = \frac{dc_C}{d\tau} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{m}{n}.$$

Можно также рассчитывать и среднюю скорость по веществу (за определенный промежуток времени) с использованием формулы (6.10). Для этого можно использовать табличные данные зависимости $c_i = f(\tau)$. Тогда, например, для вещества А (для вещества В аналогично) за период времени от τ_1 до τ_2 средняя скорость будет равна:

$$(v_A)_{\tau_1-\tau_2} = -\frac{(c_2 - c_1)}{(\tau_2 - \tau_1)}.$$

Очевидно, что для продуктов в формулах для вычисления скорости знак «−» перед скобкой отсутствует [2, 5, 8].

Тема: ОСНОВНОЙ ЗАКОН КИНЕТИКИ

§ 28. Общее представление о формальной кинетике

Формальная кинетика изучает зависимость скорости реакции, протекающей при $T = \text{const}$, от различных факторов и не объясняет характера наблюдаемых зависимостей или детального механизма протекающих процессов. Процессы изучаются и классифицируются на основе нескольких принципов, принимаемых за аксиомы.

К их числу относится закон действующих масс, который называют также **постулатом химической кинетики**.

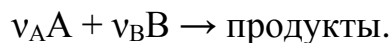
Постулат позволяет выразить скорость химической реакции через текущие молярные концентрации реагентов. Причем кинетическая формулировка закона действующих масс отличается от термодинамической, так как в кинетической речь идет о скорости реакции, а в термодинамической – о константе химического равновесия.

Другим принципом формальной кинетики является положение о том, что в случае сложной реакции, состоящей из нескольких отдельных стадий, эти стадии протекают независимо друг от друга и скорость одной из них никак не влияет на скорость остальных. Это утверждение нашло свое отражение в **принципе независимого протекания элементарных реакций**, который, как и постулат, не является абсолютным утверждением.

Наличие определенных ограничений для данных положений в формальной кинетике указывает на ее ограниченность [1, 2, 4, 5].

§ 29. Основной закон (постулат) химической кинетики

Представим элементарную реакцию в следующем виде:



Кинетический закон действующих масс, или **основной закон кинетики**, для нее имеет вид:

$$v = K c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}. \quad (7.1)$$

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Эта закономерность была установлена в виде эмпирического обобщения экспери-

ментальных данных, полученных норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1864–1867 гг.).

Если известен механизм сложной реакции (известна совокупность и последовательность составляющих ее элементарных стадий), то к каждой элементарной стадии применим закон действующих масс.

Кроме того, закон действующих масс применим и к некоторым сложным реакциям, которые можно считать формально простыми. Формально простыми в кинетике называют сложные реакции, состоящие из нескольких последовательных элементарных стадий, но с неустойчивыми промежуточными веществами (их трудно обнаружить аналитически). Такую последовательность можно формально рассматривать как одну стадию. Для данных реакций основной закон сохраняет степенную зависимость скорости, однако показатели степени отличны от стехиометрических коэффициентов:

$$v = K c_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (7.2)$$

Скорость формально простой реакции пропорциональна текущей концентрации реагирующих веществ в степенях, равных их частным порядкам.

Зависимость скорости реакции от концентрации называется кинетическим уравнением, поэтому уравнения (7.1) и (7.2) – это **кинети-ческие уравнения**, представляющие основной закон (постулат) химической кинетики [1–4].

Отметим, что c_A и c_B в кинетических уравнениях являются текущими концентрациями реагирующих веществ (в данный момент t), и поскольку они со временем уменьшаются, то и скорость химической реакции по мере ее протекания должна падать.

Величина K выполняет роль коэффициента пропорциональности в кинетических уравнениях и называется **константой скорости** химической реакции. **Численное значение K равно скорости реакции при текущих концентрациях реагирующих веществ, равных 1** (см. уравнения (7.1) и (7.2)). Константа скорости K позволяет сравнивать скорость различных реакций в одинаковых условиях (при данной T и $c_i = 1$). Величина K зависит от природы участников, температуры, наличия катализатора (для каталитических реакций) и некоторых других факторов, определяемых природой реакции. Очевидно, что K не зависит от концентрации участников или длительности протекания реакции и для данной реакции при $T = \text{const}$ является величиной *постоянной*.

Величины n_A и n_B – это показатели степени при текущей концентрации реагирующих веществ в кинетическом уравнении, они представляют **частные порядки** соответственно по реагенту А (n_A) и по реагенту В (n_B). Частный порядок по веществу n_i является экспериментальной величиной и находится только из опыта, т. е. его нельзя определить (рассчитать) теоретически. Величина n_i может принимать любые значения: целые, дробные, положительные или отрицательные. **Общий порядок реакции n** равен сумме частных порядков:

$$n = n_A + n_B = \sum n_i.$$

Отметим, что для элементарных реакций частные порядки по веществам могут быть только целыми положительными числами (см. уравнение (7.1)), поскольку совпадают со стехиометрическими коэффициентами:

$$n_A = \nu_A \quad \text{и} \quad n_B = \nu_B.$$

Учитывая постулат кинетики и дифференциальное выражение для скорости реакции, можно записать дифференциально-кинетическое уравнение для скорости элементарной реакции через скорость каждого из участников.

Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = K c_A^{n_A} c_B^{n_B}, \quad (7.3)$$

а дифференциальное выражение для скорости реакции через скорость, например, по веществу А можно записать:

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau}. \quad (7.4)$$

Приравнивая правые части уравнений (7.3) и (7.4), получим дифференциально-кинетическое уравнение для скорости реакции через скорость по веществу А:

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = K c_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (7.5)$$

Аналогичные уравнения можно записать для выражения скорости реакции через скорость по реагентам В и С:

$$-\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{d\tau} = K c_A^{n_A} c_B^{n_B}, \quad (7.6)$$

$$\frac{1}{v_C} \frac{dc_C}{d\tau} = K c_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (7.7)$$

Для скорости расходования (образования) участников реакции из этих уравнений получим:

$$v_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = v_A K c_A^{n_A} c_B^{n_B}; \quad (7.8)$$

$$v_B = -\frac{dc_B}{d\tau} = v_B K c_A^{n_A} c_B^{n_B}; \quad (7.9)$$

$$v_C = \frac{dc_C}{d\tau} = v_C K c_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (7.10)$$

Очевидно, что скорость расходования (образования) веществ будет различной, если $v_A \neq v_B \neq v_C$.

§ 30. Факторы, влияющие на скорость реакции

В соответствии с основным законом кинетики скорость реакции определяется текущими концентрациями реагирующих веществ. Однако на скорость (константу скорости) оказывают влияние температура и другие факторы. Природа этих факторов определяется типом реакции.

Например, скорость *каталитических* реакций увеличивается в присутствии катализатора и зависит от его природы и количества.

Скорость *фотохимических* реакций увеличивается с увеличением интенсивности облучения (видимым светом или ультрафиолетовым излучением).

Для *радиационно-химических* реакций, протекающих под действием радиоактивного излучения (γ -лучи, α -частицы, электроны, протоны), скорость также определяется интенсивностью последнего.

Скорость *электрохимических* реакций, протекающих на электродах, зависит от природы электродов, поданного напряжения, состава электролита.

Скорость *плазмохимических* реакций, протекающих в условиях газового разряда (при пропускании электрического тока через газоразрядные трубки в них возникает частично ионизированный газ – низкотемпературная плазма), также определяется специфическими для этих реакций условиями.

Учитывая сказанное, в химической технологии могут быть использованы самые различные методы воздействия на химическую систему с целью инициирования реакции и увеличения ее скорости.

§ 31. Молекулярность элементарных реакций

Для элементарных стадий или реакций в химической кинетике используется понятие «молекулярность» [1, 3, 4].

Молекулярностью химической реакции называют число молекул (ионов, атомов, радикалов), принимающих участие в элементарном акте химического взаимодействия.

Очевидно, что молекулярность – всегда целое положительное число. Например, для элементарной реакции следующего типа (пример – разложение вещества):



молекулярность равна 1 и такая реакция является **мономолекулярной**.

Если во взаимодействии (столкновении) участвуют 2 частицы, например

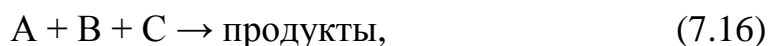


или



то реакции (7.12) и (7.13) называют **бимолекулярными**.

Если одновременно взаимодействуют (сталкиваются) 3 частицы, как, например, в реакциях:



то такие элементарные реакции называют **тримолекулярными**.

Очевидно, что одновременное столкновение 4 и более молекул или каких-либо частиц – с точки зрения математики событие практически невероятное (вероятность такого столкновения ничтожно мала). Поэтому четырехмолекулярных реакций не бывает, и, следовательно, молекулярность может быть только ≤ 3 .

§ 32. Связь молекулярности и порядка реакции

Как известно, только для элементарных реакций частный порядок по данному веществу совпадает с его стехиометрическим коэффициентом (см. закон действующих масс), т. е. $n_i = \nu_i$. В свою очередь,

величина v_i показывает число частиц каждого вещества, принимающих участие во взаимодействии. Поэтому общий порядок, или просто порядок, элементарной реакции равен ее молекулярности, т. е. сумме частиц, участвующих в ней:

$$n = n_A + n_B = \nu_A + \nu_B.$$

Значит, следует ожидать, что сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении элементарной реакции будет равна ее порядку [1–4].

Поскольку существует только 6 основных типов элементарных реакций (см. уравнения (7.11)–(7.16)), то, соответственно, существует и 6 типов кинетических уравнений для них.

Так, для мономолекулярной реакции (уравнение (7.11)) кинетическое уравнение запишется:

$$v = Kc_A (\nu_A = 1), \text{ т. е. } n = \sum n_i = 1.$$

Поэтому мономолекулярная реакция является реакцией 1-го порядка.

Для бимолекулярной реакции, описываемой уравнениями (7.12) или (7.13), кинетические уравнения соответственно имеют вид:

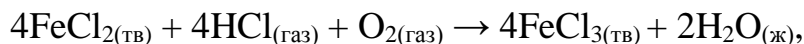
$$v = Kc_A^2 \text{ или } v = Kc_Ac_B.$$

В любом случае общий порядок бимолекулярной реакции будет равен двум: для реакции (7.12) $n = n_A = \nu_A = 2$, а для реакции (7.13) $n = n_A + n_B = \nu_A + \nu_B = 2$.

Для тримолекулярной реакции (см. уравнения (7.14)–(7.16)), аналогично рассуждая, для любого варианта получим, что $n = \sum n_i = 3$, т. е. любая из них является реакцией 3-го порядка.

Как следует из сказанного, если в уравнении химической реакции сумма стехиометрических коэффициентов больше трех, то эта реакция является сложной, т. е. протекает через несколько стадий.

Например, для реакции



в которой сумма стехиометрических коэффициентов $\sum \nu_i = 9$, можно сделать однозначный вывод, что это реакция сложная.

Таким образом, **молекулярность** – это понятие теоретическое и применяется только к элементарным реакциям или стадиям, может быть только целым положительным числом, меньшим или равным трем.

Порядок – это величина экспериментальная, определяется как сумма найденных из опыта частных порядков n_i для каждого веще-

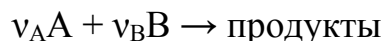
ства. В формально простой реакции общий порядок, как и частный, может быть любым числом.

Порядок реакции является понятием формальным, и кинетические закономерности, определяемые порядком реакции, относят к формальной кинетике. По порядку реакции можно судить о предположительном механизме реакции. В случае же, когда предположительный механизм реакции не соответствует экспериментальным данным, применение закономерностей формальной кинетики для выяснения механизма реакции теряет смысл.

§ 33. Причины несовпадения молекулярности и порядка

Очевидно, что молекулярность и порядок должны совпадать лишь для простых одностадийных (или элементарных) реакций. Но молекулярность – понятие теоретическое, а порядок по веществу показывает опытную зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Поэтому и для элементарных реакций на практике случается несовпадение молекулярности и ее порядка. Такое несовпадение может быть обусловлено разными причинами.

Например, если в реакции



с кинетическим уравнением общего вида

$$v = K c_A c_B$$

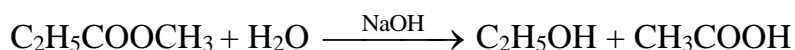
один из компонентов находится в избытке, например $c_B \gg c_A$, то в ходе реакции его концентрация изменяется незначительно, и в кинетическом уравнении можно принять $c_B \approx \text{const}$. В этом случае кинетическое уравнение запишется

$$v = K^* c_A^{\nu_A},$$

где $K^* = K c_B^{\nu_B}$.

Величину K^* часто называют *псевдоконстантой*. Очевидно, что порядок реакции в указанном случае будет определяться порядком по веществу, взятому в недостатке, т. е. $n = n_A = \nu_A$ (должен быть равен стехиометрическому коэффициенту у вещества А).

Примером такого типа реакций являются реакции щелочного омыления эфиров. В этих реакциях, которые, как правило, проводятся в щелочной среде, имеем избыток одного из компонентов. Например, для реакции



если $c_{\text{щелочь}} \gg c_{\text{эфир}}$, то кинетическое уравнение $v = K c_{\text{эфир}} c_{\text{щелочь}}$ превращается в уравнение вида $v = K^* c_{\text{эфир}}$ (где псевдоконстанта $K^* = K c_{\text{щелочь}}$). В этих условиях бимолекулярная реакция имеет первый порядок.

Часто несовпадение молекулярности и порядка **имеет место для гетерогенных реакций**. Например, находящееся в виде кристаллов (твердая фаза) одно из веществ (например, В) в растворе вещества А позволяет поддерживать в растворе концентрацию В постоянной и, таким образом, не влияет на скорость реакции в растворе. В этом случае порядок реакции также определяется порядком по веществу, концентрация которого на протяжении опыта меняется.

И, наконец, очевидным является несовпадение молекулярности и порядка для сложных реакций, для которых само понятие молекулярность теряет смысл [3, 4].

§ 34. Принцип независимости протекания элементарных реакций

В случае сложной реакции, состоящей из нескольких стадий и описываемой несколькими химическими уравнениями, между скоростями расходования или образования различных компонентов нет простой связи через стехиометрические коэффициенты, как это мы установили ранее для реакции, выражаемой одним химическим уравнением. Поэтому в случае сложной реакции можно говорить только о скоростях отдельных стадий, описываемых соответствующими химическими уравнениями. Можно также определять из опыта или рассчитывать суммарную скорость расходования или образования отдельных компонентов, учитывая, что в одних стадиях эти вещества расходуются, а в других – образуются.

В этой связи другим важнейшим принципом формальной кинетики является положение о том, что в случае сложной реакции, состоящей из нескольких отдельных стадий, эти стадии протекают независимо друг от друга, и скорость одной не влияет на скорость протекания остальных.

На практике это означает, что **если в системе имеют место несколько элементарных реакций (стадий), то каждая из них протекает по тем же законам и с той же скоростью, что и в отсутствие других реакций (при тех же концентрациях и температуре)**.

Это положение справедливо для реакций, протекающих как в закрытых, так и в открытых системах.

Из принципа вытекает важное следствие: если в системе протекает несколько элементарных реакций (или несколько стадий одной сложной реакции) с участием одного и того же i -го вещества, то *скорость его расходования (образования) будет равна алгебраической сумме скоростей образования (расходования) этого вещества во всех стадиях*. Учитывая также соотношение между скоростью элементарной реакции и скоростью по веществу, сказанное выше означает, что скорость расходования (образования) вещества будет равна сумме скоростей каждой стадии, умноженной на стехиометрический коэффициент этого вещества в данной стадии [2].

Поэтому для i -го вещества, участвующего одновременно в m стадиях сложной реакции, можно записать

$$\mp \frac{dc_i}{d\tau} = \sum_{s=1}^m v_i^{(s)} \quad (7.17)$$

или

$$\mp \frac{dc_i}{d\tau} = \sum_{s=1}^m v_i v^{(s)}, \quad (7.18)$$

где m – число элементарных реакций или стадий;

s – номер элементарной реакции (стадии);

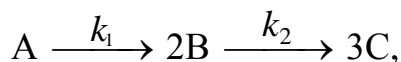
$v_i^{(s)}$ – скорость по i -му веществу в s -й реакции (стадии);

$v^{(s)}$ – скорость s -й элементарной реакции (стадии).

Например, если в системе имеет место одна реакция ($m = 1$), то уравнение (7.18) для реагирующего вещества примет вид:

$$-\frac{dc_i}{d\tau} = v_i v,$$

где $v_i v = v_i$ (скорость данного i -го вещества). Если же, например, имеем сложную реакцию



то для скорости расходования (образования) вещества В будем иметь

$$\mp \frac{dc_B}{d\tau} = v_B^{(1)} - v_B^{(2)}, \quad (7.19)$$

или через скорость каждой стадии

$$\mp \frac{dc_B}{d\tau} = v_B v^{(1)} - v_B v^{(2)}. \quad (7.20)$$

Если далее подставить в выражения (7.19) или (7.20) кинетические уравнения для каждой из стадий, то получим

$$\mp \frac{dc_B}{d\tau} = v_B k_1 c_A - v_B k_2 c_B^2$$

или

$$\mp \frac{dc_B}{d\tau} = 2k_1 c_A - 2k_2 c_B^2. \quad (7.21)$$

Уравнение (7.21) – это дифференциально-кинетическое уравнение для скорости образования (расходования) вещества В во всей реакции с учетом его участия во всех элементарных стадиях (в данном случае двух).

Отметим, что для сложной реакции в закрытой системе понятие «скорость реакции в целом» теряет смысл, и можно говорить лишь о скорости образования или расходования отдельных реагентов, а также о скоростях отдельных стадий.

§ 35. Понятие о лимитирующей стадии

Большинство реакций являются сложными и протекают через ряд последовательных, параллельных или обратимых реакций (элементарных стадий). При этом к каждой элементарной стадии или реакции применим постулат химической кинетики. Как правило, скорости каждой из стадий различаются между собой, и в таких случаях одна из стадий определяет кинетику всей сложной реакции [1, 3].

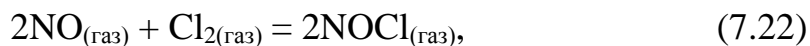
Лимитирующей называется стадия или элементарная реакция, кинетические закономерности которой определяют закономерности протекания (скорость) всего процесса.

Понятие «лимитирующая стадия» можно использовать для сложных реакций тогда, когда они протекают в стационарных и квазистационарных условиях [1].

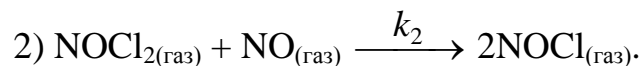
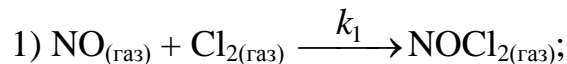
Например, установлено, что если сложная реакция состоит из параллельно протекающих стадий, то лимитирующей будет та, которая имеет более высокую скорость, т. е. константу скорости, а это значит – самая быстрая стадия. Для реакций, протекающих через ряд последовательных стадий, лимитирующей будет стадия, имеющая самую низкую скорость или константу скорости, т. е. самая медленная стадия.

Если в сложной реакции имеется несколько стадий с близкими значениями констант, то говорят, что в таком процессе нет лимитирующей стадии.

Рассмотрим в качестве примера реакцию образования газообразного NOCl:



которая состоит из двух последовательных стадий:



Стадия 1 – быстрая реакция (образуется нестойкий NOCl₂), а стадия 2 протекает медленно, т. е. $k_2 \ll k_1$. Так как рассмотренная реакция (7.22) представляет ряд последовательных стадий, то лимитирующей будет самая медленная, т. е. стадия 2. Это значит, что скорость всей сложной реакции (7.22) будет описываться следующим кинетическим уравнением:

$$v = Kc_{\text{NOCl}_2}c_{\text{NO}},$$

и поэтому она будет являться реакцией второго порядка.

Тема: ИНТЕГРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

§ 36. Вывод интегрально-кинетических уравнений для элементарных гомогенных реакций, протекающих в закрытых системах при постоянной температуре

Интегрально-кинетические уравнения получаются при интегрировании дифференциально-кинетических и связывают между собой основные кинетические параметры химического процесса: начальную концентрацию реагента c_0 , его текущую концентрацию c в момент времени τ и константу скорости реакции K [1, 4, 5, 8]. Эти уравнения используются для решения различных практических задач, таких как нахождение текущей концентрации реагирующих веществ, вычисление степени превращения исходных реагентов, периода их полупревращения, расчет скорости реакции в данный момент времени и т. д.

Рассмотрим элементарные (необратимые) гомогенные реакции, протекающие в жидких (или газообразных) растворах в закрытых системах ($V = \text{const}$) при $T = \text{const}$. Примем также, что начальные концентрации всех реагирующих веществ одинаковы ($c_{0A} = c_{0B}$), а их стехиометрические коэффициенты равны единице ($\nu_i = 1$). Значит, в общем случае рассматриваемую реакцию можно выразить уравнением



Необратимые реакции 0-го порядка. Это достаточно редкие реакции. Очевидно, что основной постулат кинетики для этих реакций имеет вид:

$$v = K. \quad (8.2)$$

На практике это означает, что скорость реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ (вещества), т. е. не зависит от времени τ . Такая реакция идет с постоянной скоростью до тех пор, пока не израсходуются реагенты (все вещество).

Запишем дифференциально-кинетическое уравнение для скорости элементарной реакции (8.1) через скорость по реагирующему веществу А:

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = K c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}. \quad (8.3)$$

В нашем случае $\nu_i = 1$, следовательно $\nu_A = \nu$, т. е. для скорости реакции можно записать

$$\nu = \nu_A = -\frac{dc_A}{d\tau}. \quad (8.4)$$

Приравняв правые части уравнений (8.2) и (8.4), получим дифференциально-кинетическое уравнение для реакций 0-го порядка:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = K. \quad (8.5)$$

Разделим переменные в уравнении (8.5) и проинтегрируем его, учитывая, что начальному состоянию системы соответствуют c_0 и $\tau = 0$, а конечному – текущая c в момент времени τ :

$$\int_{c_0}^c -dc_A = \int_0^{\tau} K d\tau. \quad (8.6)$$

После интегрирования получаем интегрально-кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка:

$$c_0 - c = K\tau. \quad (8.7)$$

Как следует из выражения (8.7), константа скорости реакции 0-го порядка K имеет размерность «моль на литр-время» (моль/(л · время)).

Используя уравнение (8.7), можно рассчитать K графическим методом. Для этого преобразуем уравнение (8.7) к виду уравнения прямой $y = a - bx$, т. е.

$$c = c_0 - K\tau, \quad (8.8)$$

где c – текущая концентрация вещества в данный момент времени τ . Очевидно, что для построения графика необходимо иметь экспериментальные данные о зависимости текущей концентрации от времени $c = c(\tau)$.

Полученная в соответствии с уравнением (8.8) зависимость будет иметь вид, представленный на рис. 8.1.

Как известно, коэффициент b в уравнении прямой представляет тангенс угла наклона этой прямой к положительному направлению оси абсцисс. В нашем случае

$$-K = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta, \text{ или } K = \operatorname{tg} \beta,$$

где $\operatorname{tg} \beta = m/n$ (см. рис. 8.1).

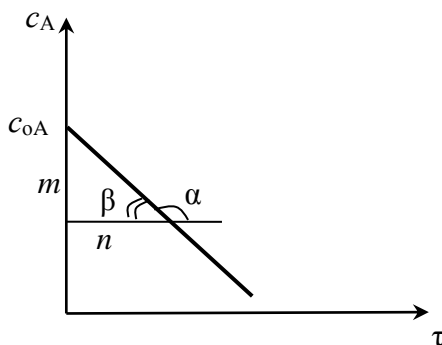


Рис. 8.1. Зависимость текущей концентрации реагирующего вещества от времени для элементарной реакции 0-го порядка

Важнейшей кинетической характеристикой является период полупревращения $\tau_{1/2}$ вещества, или время, за которое реагирует половина его исходного количества. Тогда

$$\Delta c = c_0/2 \quad \text{или} \quad c_0 - c = c_0/2. \quad (8.9)$$

Используя уравнение (8.9), получим, что в момент времени $\tau_{1/2}$ текущая концентрация будет равна

$$c = c_0/2. \quad (8.10)$$

При подстановке этого значения в интегрально-кинетическое уравнение (8.8) для реакции 0-го порядка получим выражение для вычисления периода полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2K}. \quad (8.11)$$

Из уравнения (8.11) следует, что чем больше величина c_0 , тем больше время, за которое прореагирует половина исходного вещества.

Необратимые реакции 1-го порядка. Например, для элементарной реакции



кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = Kc_A.$$

С другой стороны, скорость реакции может быть представлена дифференциальным выражением

$$v = v_A = -\frac{dc_A}{d\tau},$$

так как $\nu_A = 1$.

Поэтому дифференциально-кинетическое уравнение для реакции 1-го порядка запишется следующим образом:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = Kc_A. \quad (8.12)$$

Разделим в уравнении (8.12) переменные и проинтегрируем полученное выражение, учитывая известные пределы (см. уравнение (8.6)):

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^\tau K d\tau. \quad (8.13)$$

После интегрирования выражения (8.13) получим интегрально-кинетическое уравнение для реакции 1-го порядка:

$$\ln \frac{c_0}{c} = K\tau. \quad (8.14)$$

Размерность константы скорости 1-го порядка – время в минус первой степени (τ^{-1}).

Уравнение (8.14) можно привести к линейному виду:

$$\ln c = \ln c_0 - K\tau \quad (8.15)$$

или

$$c = \exp(\ln c_0 - K\tau). \quad (8.16)$$

Пользуясь формулой (8.15), можно построить график в координатах $\ln c = \ln c(\tau)$ и из него рассчитать константу скорости реакции 1-го порядка (см. рис. 8.2).

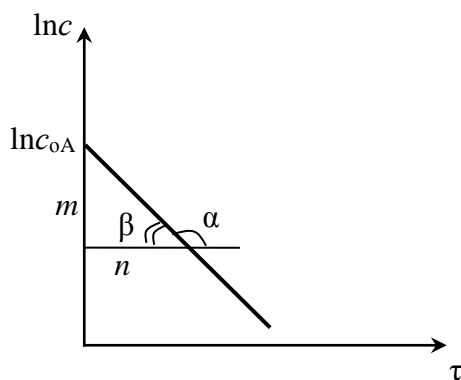


Рис. 8.2. Зависимость логарифма текущей концентрации реагирующего вещества от времени для элементарной реакции 1-го порядка

Как следует из зависимости (8.15), величина $-K = \operatorname{tg}\alpha = -\operatorname{tg}\beta$, или $K = \operatorname{tg}\beta$, где $\operatorname{tg}\beta = m/n$ (см. рис. 8.2).

Период полупревращения вещества в реакциях 1-го порядка получим из выражения (8.14), учитывая условие (8.10):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}. \quad (8.17)$$

Из формулы (8.17) следует, что для реакций 1-го порядка время, в течение которого реагирует половина исходного вещества, не зависит от его начальной концентрации. Это также означает, что при данной температуре величина $\tau_{1/2}$ является постоянной величиной и определяется только природой участников ($\tau_{1/2} = \tau_{1/2}(K)$).

Большинство реакций радиоактивного распада являются реакциями первого порядка. Для них используется понятие «период полураспада», которое идентично понятию «период полупревращения» вещества. Очевидно, что период полураспада не зависит от количества вещества, подвергающегося радиоактивному распаду.

Необратимые реакции 2-го порядка. Такие реакции можно представить в виде общих уравнений:



или



Поскольку $\nu_A = \nu_B = 1$, то $n = 1 + 1 = 2$.

Кинетические уравнения для выражений (8.18) и (8.19) соответственно можно записать:

$$\nu = K c_A^2; \quad (8.20)$$

$$\nu = K c_A c_B. \quad (8.21)$$

В соответствии с общим условием ($\nu_A = \nu_B = 1$, $c_{0A} = c_{0B}$) является очевидным, что $\Delta c_A = \Delta c_B$, а потому и текущие концентрации обоих веществ будут одинаковы: $c_A = c_B = c$ (так как $c_A = c_{0A} - \Delta c_A$ и $c_B = c_{0B} - \Delta c_B$).

Учитывая последнее условие, можно переписать выражения (8.20) и (8.21) в общем виде:

$$\nu = K c^2. \quad (8.22)$$

Вспомним также, что для наших реакций $\nu = \nu_A = \nu_B$ (так как $\nu_A = \nu_B = 1$), поэтому дифференциальное выражение для скорости реакции можно записать следующим образом:

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} \quad \text{или} \quad v = -\frac{dc}{d\tau}. \quad (8.23)$$

Приравняв правые части уравнений (8.22) и (8.23), получим дифференциально-кинетическое уравнение для реакции 2-го порядка:

$$-\frac{dc}{d\tau} = Kc^2. \quad (8.24)$$

Разделив переменные в формуле (8.24), проинтегрируем его:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^2} = \int_0^\tau K d\tau. \quad (8.25)$$

Получим интегрально-кинетическое уравнение для реакции 2-го порядка при равных начальных концентрациях реагирующих веществ:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = K\tau. \quad (8.26)$$

Размерность константы скорости 2-го порядка – литр на моль-время (л/(моль · время)). Выразим из уравнения (8.26) текущую концентрацию:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + K\tau. \quad (8.27)$$

Пользуясь формулой (8.27), можно построить график в координатах $\frac{1}{c} = \frac{1}{c}(\tau)$ и графически рассчитать константу скорости реакции (см. рис. 8.3).

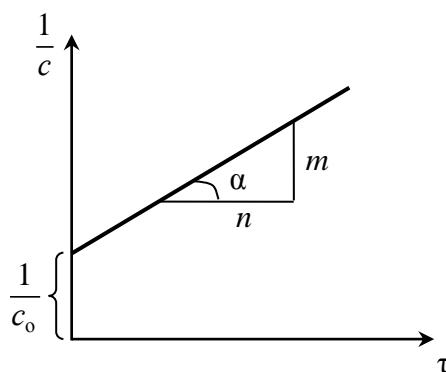


Рис. 8.3. Зависимость величины обратной текущей концентрации реагирующего вещества от времени для элементарной реакции 2-го порядка с равными начальными концентрациями реагирующих веществ

Как и в предыдущих случаях, будем иметь $K = \operatorname{tg} \alpha$, а $\operatorname{tg} \alpha = m/n$ (см. рис. 8.3). Период полупревращения $\tau_{1/2}$ любого из реагирующих веществ можно рассчитать, подставив в выражение (8.26) значение текущей концентрации $c = c_0/2$:

$$\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} = K\tau_{1/2} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{c_0 K}. \quad (8.28)$$

Из уравнения (8.28) следует, что чем больше значение c_0 , тем меньше время, за которое прореагирует половина исходного вещества. Значит, при увеличении c_0 превращение идет быстрее.

Рассмотрим другой вариант реакции 2-го порядка, когда в уравнении (8.19) начальные концентрации реагирующих веществ не равны: $c_{0A} \neq c_{0B}$. Остается справедливым дифференциально-кинетическое уравнение для скорости реакции:

$$-\frac{dc}{d\tau} = Kc_A c_B. \quad (8.29)$$

Однако даже при равных Δc_i (условие $\nu_A = \nu_B = 1$ остается в силе и потому $\Delta c_A = \Delta c_B = \Delta c$) значения текущих концентраций не будут одинаковы: $c_A \neq c_B$, поскольку $c_{0A} \neq c_{0B}$.

Учитывая, что $c_A = c_{0A} - \Delta c$ и $c_B = c_{0B} - \Delta c$ (причем $\Delta c_A = \Delta c_B = \Delta c$), уравнение (8.29) можно переписать в виде:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K(c_{0A} - \Delta c)(c_{0B} - \Delta c),$$

или, выразив дифференциальную составляющую через концентрацию, например, вещества А, получим

$$-\frac{d(c_{0A} - \Delta c)}{d\tau} = K(c_{0A} - \Delta c)(c_{0B} - \Delta c). \quad (8.30)$$

После интегрирования уравнения (8.30) получаем интегрально-кинетическое уравнение для необратимой реакции 2-го порядка при неравных исходных концентрациях:

$$\frac{1}{(c_{0A} - c_{0B})} \ln \frac{c_{0B}(c_{0A} - \Delta c)}{c_{0A}(c_{0B} - \Delta c)} = K\tau \quad (8.31)$$

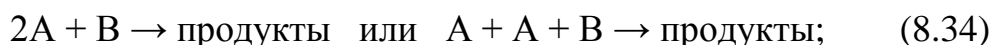
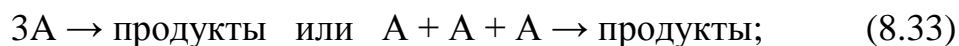
или

$$\frac{1}{(c_{0A} - c_{0B})} \ln \frac{c_{0B}c_A}{c_{0A}c_B} = K\tau. \quad (8.32)$$

Для вычисления времени полупревращения в формулу (8.31) подставляют величину Δc , которая равна половине концентрации веще-

ства, взятого в недостатке. Например, если $c_{0A} < c_{0B}$, то при вычислении $\tau_{1/2}$ будем иметь $\Delta c = c_{0A}/2$.

Необратимые реакции 3-го порядка. Если элементарная реакция имеет $n = 3$, то это означает, что одновременно в соударении принимают участие сразу 3 частицы. Очевидно, что этот процесс является маловероятным, и в действительности таких реакций мало. Рассмотрим возможные варианты (схематическую запись) данных реакций:



Учитывая прежние условия – равенство единице стехиометрических коэффициентов $\nu_A = \nu_B = \nu_C = 1$ – получим, как и ранее, что в любой момент времени количества прореагировавших веществ будут равны: $\Delta c_A = \Delta c_B = \Delta c_C$. И поскольку любая текущая концентрация $c = c_0 - \Delta c$, а мы рассматриваем реакции, в которых равны все начальные концентрации (например, для реакций (8.34) $c_{0A} = c_{0B} = c_{0C}$), то будем иметь и равенство текущих концентраций:

$$c_A = c_B = c_C. \quad (8.36)$$

Дифференциально-кинетические уравнения для реакций (8.33), (8.34) и (8.35) соответственно можно записать:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K c_A^3;$$

$$-\frac{dc}{d\tau} = K c_A^2 c_B;$$

$$-\frac{dc}{d\tau} = K c_A c_B c_C.$$

Учитывая условие (8.36), любое из выше записанных уравнений можно привести к виду:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K c^3. \quad (8.37)$$

Разделим переменные в уравнении (8.37) и проинтегрируем его:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^3} = \int_0^{\tau} K d\tau.$$

Вспомним, что решение левого интеграла дает выражение

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^3} = -\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{c^2}\right)\Bigg|_{c_0}^c,$$

а учитывая пределы интегрирования, окончательно получаем:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right) = K\tau. \quad (8.38)$$

Уравнение (8.38) представляет интегрально-кинетическое уравнение для реакций 3-го порядка. Размерность константы скорости для реакций с $n = 3$ будет выражаться в литрах в квадрате на моль в квадрате, умноженные на время в минус первой степени $((\text{моль} / \text{л})^{-2} \cdot \text{время}^{-1})$.

Из уравнения (8.38) можно получить выражение для построения графика и использовать его для вычисления константы скорости K :

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2K\tau. \quad (8.39)$$

Построенный в координатах $\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2}(\tau)$ график представляет прямую, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен величине $2K\tau$.

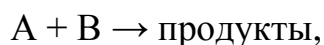
Период полупревращения $\tau_{1/2}$ для реакций этого типа будет равен

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2Kc_0^2}. \quad (8.40)$$

Уравнение (8.40) получено при подстановке в формулу (8.38) величины $c = c_0/2$. Как видно из уравнения (8.40), величина $\tau_{1/2}$ сильнее зависит от c_0 , чем для реакций 2-го порядка. Например, если c_0 увеличивается в 10 раз, то $\tau_{1/2}$ уменьшается в 100 раз (в то время как в реакциях с $n = 2$ это время уменьшалось бы тоже в 10 раз).

§ 37. Интегрально-кинетическое уравнение для реакции n -го порядка

Сохраняя все ранее принятые условия (см. § 36), можно получить интегрально-кинетическое уравнение для реакций с общим порядком, равным n . Например, рассмотрим реакции общего вида:



для которых основной закон кинетики будет иметь вид:

$$v = K c_A^{n_A} c_B^{n_B}.$$

Тогда дифференциально-кинетическое уравнение с учетом нашего условия ($c_A = c_B$) можно записать следующим образом:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K c_A^{n_A} c_B^{n_B} = K c^{(n_A+n_B)}$$

или

$$-\frac{dc}{d\tau} = K c^n, \quad (8.41)$$

где общий порядок $n = n_A + n_B$. Разделим переменные в выражении (8.41) и проинтегрируем, указав пределы:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^n} = \int_0^\tau K d\tau. \quad (8.42)$$

Поскольку решение интеграла в левой части дает выражение

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^n} = -\left(-\frac{1}{n-1}\right) \frac{1}{c^{n-1}},$$

то, с учетом пределов интегрирования, окончательно получим интегрально-кинетическое уравнение для реакций n -го порядка:

$$\left(\frac{1}{n-1}\right) \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right) = K\tau. \quad (8.43)$$

Следует иметь в виду, что уравнение (8.43) может применяться для реакций с любым значением n (в том числе и дробным), кроме $n = 1$. Размерность константы скорости реакции n -го порядка выражается в молях в степени $(1 - n)$, деленных на литр в степени $(1 - n)$, умноженных на время в минус первой степени $((\text{моль/л})^{1-n} \cdot \text{время}^{-1})$. Из уравнения (8.43) можно получить выражение для времени полупревращения $\tau_{1/2}$ в реакции n -го порядка. Это время вычисляется по уравнению

$$\tau_{1/2} = \left(\frac{1}{n-1}\right) \left(\frac{2^{n-1}-1}{K c_0^{n-1}}\right). \quad (8.44)$$

Как и в ранее рассмотренных примерах, уравнение (8.43) также можно привести к линейному виду и, построив график в соответ-

Лекция 8

ствующих координатах, графически рассчитать величину константы скорости K .

Очевидно, что в зависимости от порядка реакции уравнение (8.43) может принимать самый различный вид. Например, для реакций с $n = 0,8$ получим:

$$\left(\frac{1}{-0,2} \right) \left(\frac{1}{c^{-0,2}} - \frac{1}{c_o^{-0,2}} \right) = K\tau,$$

после преобразований которого будем иметь: $5(c_o^{0,2} - c^{0,2}) = K\tau$.

Тема: МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

§ 38. Общее представление о методах определения порядка реакций

Для того чтобы иметь возможность производить расчеты с использованием интегрально-кинетических уравнений (рассчитывать константу скорости реакции K , текущие концентрации участников c , степень их превращения β и т. д.), необходимо знать порядок изучаемой реакции.

Как известно, порядок является эмпирической величиной и не может быть рассчитан теоретически. Поэтому проблема экспериментального определения порядка реакции – одна из важнейших в химической кинетике.

Вспомним, что означает само понятие «порядок». Например, для формально простой реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = K c_A^{n_A} c_B^{n_B},$$

а дифференциально-кинетическое выражение для скорости реакции (через скорость, например, по веществу А) можно записать:

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = K c_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (9.2)$$

Общий порядок реакции, как известно, равен сумме частных порядков, т. е.

$$n = n_A + n_B. \quad (9.3)$$

Причем в общем случае частный порядок по веществу n_i может быть любым числом (см. основной постулат кинетики). Только в случае элементарных стадий или реакций частный порядок совпадает со стехиометрическим коэффициентом данного вещества.

Для определения общего порядка реакции можно использовать два подхода: в реакциях с разными текущими концентрациями реагирующих веществ необходимо определять сначала каждый из частных порядков по реагентам (n_A и n_B), а в случае, когда текущие концентрации участников равны, можно сразу определить общий

порядок реакции. В последнем случае уравнение (9.2) принимает более простой вид:

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dc}{d\tau} = Kc^n. \quad (9.4)$$

Первый подход лежит в основе метода, который получил название **метода избытков** (метод избыточных концентраций), а второй реализуется в **методе равных концентраций** [1, 5].

Метод избытков заключается в том, что реакцию проводят в избытке всех участников, кроме того, порядок по которому определяется. Это условие позволяет считать, что на протяжении нашего эксперимента их концентрации не меняются и могут быть включены в константу скорости. Тогда уравнение (9.2) примет вид уравнения (9.4), но входящая в него так называемая *псевдоконстанта* скорости будет включать истинную константу и концентрацию веществ, взятых в избытке.

Например, для реакции (9.1), чтобы определить порядок по веществу А, т. е. n_A , берем в избытке вещество В (тогда $c_{0B} \gg c_{0A}$ и, следовательно, $c_B \gg c_A$). В условиях избытка В его концентрация при протекании реакции остается практически неизменной и ее можно внести в константу. В таком случае кинетическое уравнение примет вид:

$$v = K^* c_A^{n_A}, \quad (9.5)$$

где псевдоконстанта $K^* = Kc_B^{n_B}$. Отметим, что уравнение (9.5) аналогично по виду (9.4), но отличается тем, что используется для нахождения частного порядка, а уравнение (9.4) – общего.

Аналогично определяют n_B : проводят опыт, в котором берут в избытке А. Рассчитав порядок по В, находят общий порядок реакции по уравнению (9.3).

Разработаны различные методы определения порядка реакции или порядка по веществу. Все методы можно разделить на две группы: *интегральные* и *дифференциальные* [1, 2, 4, 5]. В интегральных методах используются интегрально-кинетические уравнения (т. е. уравнения, полученные после интегрирования дифференциально-кинетических). К интегральным методам относятся: метод подстановки, графический метод (или метод линеаризации), метод определения порядка по периоду полупревращения (метод Оствальда – Нойеса). В дифференциальных методах используют дифференциальную форму кинетических уравнений. К таким методам относится, например, метод Вант-Гоффа.

Отметим, что при любом способе вычисления порядка нам необходимо иметь набор экспериментальных данных о зависимости текущей концентрации реагирующих веществ от времени.

§ 39. Интегральные методы

Метод подстановки. Метод основан на том положении, что константа скорости химической реакции не зависит от концентрации участников. Значит, ее величина должна оставаться постоянной для разных текущих концентраций (в различные моменты времени).

Принцип метода заключается в подстановке экспериментальных значений текущей c_i в соответствующие моменты времени τ_i в интегрально-кинетическое уравнение для реакции предполагаемого порядка. Рассчитываются значения константы скорости в различные моменты времени по выбранному интегрально-кинетическому уравнению. Доказательством правильности выбранного порядка служит постоянство величины (или близкие значения) рассчитанных констант скорости. Если же константы не совпадают, то выбранный порядок (выбранное интегрально-кинетическое уравнение) неверен.

Например, мы предполагаем, что $n = 1$. В данном случае используем уравнение вида

$$\ln \frac{c_0}{c} = K\tau,$$

из которого выражаем константу и рассчитываем ее значения в разные моменты времени τ_i :

$$K_1 = \frac{\ln \frac{c_0}{c_1}}{\tau_1}, \quad K_2 = \frac{\ln \frac{c_0}{c_2}}{\tau_2} \text{ и т. д.}$$

Если $K_1 \approx K_2 \approx K_3 \approx \dots$, то выбранный порядок верен. Если же $K_1 \neq K_2 \neq K_3 \neq \dots$, то реакция имеет другой порядок по изучаемому веществу. В случае правильности выбранного порядка можно рассчитать среднее значение K :

$$\bar{K} = \frac{\sum_{i=1}^N K_i}{N},$$

где N – количество рассчитанных констант.

Графический метод. Легко показать, что зависимость концентрации рассматриваемого вещества от времени для реакций различных

порядков выражается прямой линией в соответствующей системе координат. Например, для реакций с $n = 0$ интегрально-кинетическое уравнение можно привести к виду $c = c_0 - K\tau$, для реакций с $n = 1$ зависимость можно записать как $\ln c = \ln c_0 - K\tau$, для реакций второго порядка ($n = 2$) график строим в координатах $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + K\tau$ и, наконец, если $n = 3$, то используем зависимость $\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2K\tau$ (см. уравнения (8.8), (8.15), (8.27) и (8.39)).

Метод заключается в том, что, используя набор экспериментальных данных о зависимости $c_i = c_i(\tau_i)$, мы строим график в соответствующей выбранному порядку системе координат. Если точки укладываются на прямую, то порядок реакции по данному веществу выбран верно.

Например, мы предполагаем, что $n = 2$. Следовательно, строим график в координатах $\frac{1}{c} = \frac{1}{c}(\tau)$, соответствующих уравнению второго порядка. Возможны два варианта полученной зависимости, представленные на рис. 9.1. В случае получения прямой в данных координатах (рис. 9.1, 1) выбранный порядок будет верен, если же точки легли на кривую (рис. 9.1, 2), то выбранный порядок неверен, т. е. $n \neq 2$.

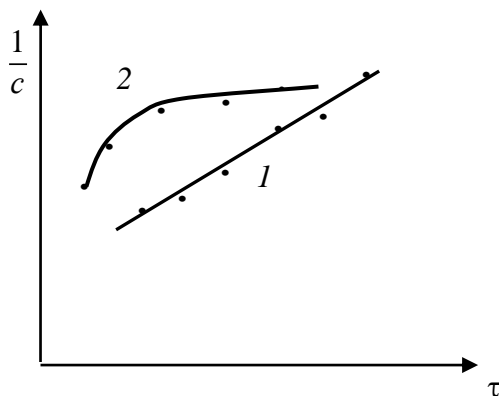


Рис. 9.1. Виды зависимости величины обратной концентрации реагирующего вещества от времени для предполагаемого $n = 2$:
1 — прямая в случае правильно выбранного порядка;
2 — кривая в случае неправильно выбранного порядка

Если выбранный порядок не подтверждается, то аналогичные рассуждения применяют, выбрав другой порядок.

В случае правильности выбранного порядка из полученной прямой можно графически рассчитать константу скорости при данных условиях. Напомним, что этими условиями могут быть:

– либо избыток всех остальных реагирующих веществ, и тогда определяется частный порядок по веществу (для которого известна зависимость текущей концентрации от времени), а из графика находится псевдоконстанта, включающая в себя текущие концентрации веществ, взятых в избытке;

– либо равенство текущих концентраций всех участников, и тогда определяется общий порядок, а из графика – реальная константа скорости реакции.

Метод определения порядка по периоду полупревращения. Вспомним (см. уравнения (8.11), (8.16), (8.27) и (8.39)), что величина $\tau_{1/2}$ для реакций разного порядка зависит от величины начальной концентрации c_0 по-разному, а именно:

$$n = 0, \text{ то } \tau_{1/2} = \frac{c_0}{2K}; \quad (9.6)$$

$$n = 1, \text{ то } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}; \quad (9.7)$$

$$n = 2, \text{ то } \tau_{1/2} = \frac{1}{c_0 K}; \quad (9.8)$$

$$n = 3, \text{ то } \tau_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2 K}. \quad (9.9)$$

Из приведенных уравнений видно, что порядок реакции легко определить по характеру зависимости $\tau_{1/2}$ от c_0 . Для этого, используя набор экспериментальных данных $c_i = c_i(\tau_i)$, определяют, как меняется время $\tau_{1/2}$ при изменении начальной концентрации. При этом начальной можно считать любую концентрацию в данный момент времени, а отсчет времени проводить с этого момента. Если получают, что увеличение c_0 приводит к росту $\tau_{1/2}$, то очевидно, что $n = 0$; если увеличение (уменьшение) c_0 не изменяет $\tau_{1/2}$, то $n = 1$. Если же, например, увеличение c_0 приводит к уменьшению $\tau_{1/2}$ в такое же число раз, то $n = 2$, и т. д.

Рассмотрим, как на практике можно применить подобные рассуждения, имея экспериментальные кинетические данные, приведенные ниже.

τ , мин	0	10	20	30	50	70	150
c , моль/л	2,00	1,67	1,43	1,25	1,00	0,83	0,50

Как видно, для $c_0 = 2,00$ моль/л время полупревращения вещества составило $\tau_{1/2} = 50$ мин, а если в качестве начальной концентрации принять $c = 1,00$, то время, за которое она уменьшается вдвое, т. е. $\tau_{1/2}$, будет составлять 100 мин ($150 - 50 = 100$). Следовательно, уменьшив c_0 в 2 раза, мы наблюдаем увеличение $\tau_{1/2}$ в 2 раза. Это соответствует обратной зависимости $\tau_{1/2}$ от c_0 , характерной для реакции 2-го порядка (см. уравнение (9.8)).

Для определения порядка по периоду полупревращения можно также воспользоваться кинетической кривой, из которой, по аналогичному принципу, определить, как изменяется время половинного превращения вещества при его разных исходных концентрациях.

Если же предполагается, что порядок реакции нецелочисленный, то лучше, в рамках данного метода, применить следующий прием. Воспользуемся интегрально-кинетическим уравнением для реакции n -го порядка в общем виде (см. уравнение (8.43)):

$$\left(\frac{1}{n-1}\right)\left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right) = K\tau,$$

которое, как известно, применимо для любого порядка, кроме 1-го ($n \neq 1$). Выразим из последнего уравнения $\tau_{1/2}$, подставив в него вместо c величину $c_0/2$:

$$\tau_{1/2} = \left(\frac{1}{n-1}\right)\left(\frac{2^{n-1}-1}{Kc_0^{n-1}}\right).$$

Для одной и той же реакции можно записать:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}},$$

где величина «const» зависит от величины n .

Запишем последнее уравнение для двух произвольно выбранных начальных $c_{0,1}$ и $c_{0,2}$ и двух соответствующих им периодов полупревращения $(\tau_{1/2})_1$ и $(\tau_{1/2})_2$:

$$(\tau_{1/2})_1 = \frac{\text{const}}{c_{0,1}^{n-1}} \quad \text{и} \quad (\tau_{1/2})_2 = \frac{\text{const}}{c_{0,2}^{n-1}}.$$

Разделив одно из уравнений на другое, получим

$$\frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1} = \frac{c_{0,1}^{n-1}}{c_{0,2}^{n-1}} \quad \text{или} \quad \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1} = \left(\frac{c_{0,1}}{c_{0,2}}\right)^{n-1}.$$

Прологарифмируем последнее уравнение:

$$\lg \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1} = (n-1) \lg \left(\frac{c_{o,1}}{c_{o,2}} \right),$$

и выразим из него величину n :

$$n = \frac{\lg \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}}{\lg \left(\frac{c_{o,1}}{c_{o,2}} \right)} + 1.$$

Указанный способ вычисления порядка называется методом Оствальда – Нойесса. Для его использования достаточно двух данных значений $\tau_{1/2}$, соответствующих двум произвольно выбранным значениям c_o . Напомним, что данный метод позволяет рассчитывать дробный порядок реакции (порядок по веществу).

§ 40. Дифференциальные методы

К этой группе методов относится дифференциальный метод Вант-Гоффа. Для его применения используют кинетическое уравнение для скорости реакции в виде:

$$v = Kc^n, \quad (9.10)$$

где n может быть:

- а) общим порядком при равных текущих концентрациях реагирующих веществ;
- б) частным порядком по веществу, если остальные вещества взяты в избытке.

Для вычисления n уравнение (9.10) логарифмируют и получают выражение

$$\ln v = \ln K + n \ln c, \quad (9.11)$$

которое представляет уравнение прямой вида $y = a + bx$. Очевидно, что для нахождения n с использованием уравнения (9.11) необходимо построить график в координатах $\ln v = f(\ln c)$. Полученная на графике прямая позволяет рассчитать величину n как тангенс угла наклона прямой к положительному направлению оси x . Отрезок, отсекаемый прямой на оси y , будет равен $\ln K$.

Очевидно, что для построения прямой по уравнению (9.11) необходимо иметь набор значений скорости реакции v_i для соответствующих текущих концентраций c_i .

Как правило, в методе используют значения истинных скоростей (в соответствующие моменты времени), которые, в свою очередь, рассчитывают из кинетических кривых (см. § 27), построенных с использованием экспериментальных данных зависимости $c_i = c_i(\tau_i)$.

Вычисление истинной скорости на кинетической кривой проводят с помощью графического дифференцирования, т. е. путем проведения касательных в разных точках к кинетической кривой (поэтому метод называют дифференциальным). Тангенс угла наклона любой касательной равен производной концентрации по времени и численно равен истинной скорости по веществу в данный момент (рис. 9.2).

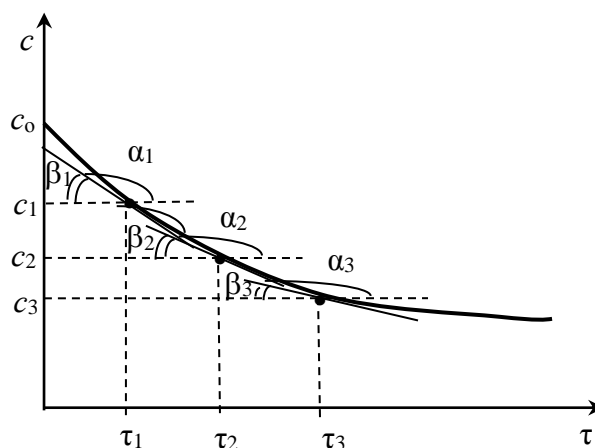


Рис. 9.2. Пример проведения касательных для вычисления истинных скоростей реакции в различные моменты времени

Для произвольно взятых моментов времени τ_1, τ_2, τ_3 будем иметь:

$$(v_A)_{\tau_1} = -\left(\frac{dc_A}{d\tau}\right)_{\tau_1} = -\operatorname{tg}\alpha_1 = \operatorname{tg}\beta_1;$$

$$(v_A)_{\tau_2} = -\left(\frac{dc_A}{d\tau}\right)_{\tau_2} = -\operatorname{tg}\alpha_2 = \operatorname{tg}\beta_2;$$

$$(v_A)_{\tau_3} = -\left(\frac{dc_A}{d\tau}\right)_{\tau_3} = -\operatorname{tg}\alpha_3 = \operatorname{tg}\beta_3.$$

Имея набор значений v_i , рассчитывают соответствующие им значения $\ln v_i$, а для соответствующих данным моментам времени

текущим концентрациям $c_i - \ln c_i$, и строят график в координатах уравнения (9.11). Представленный на рис. 9.3 график иллюстрирует сказанное выше.

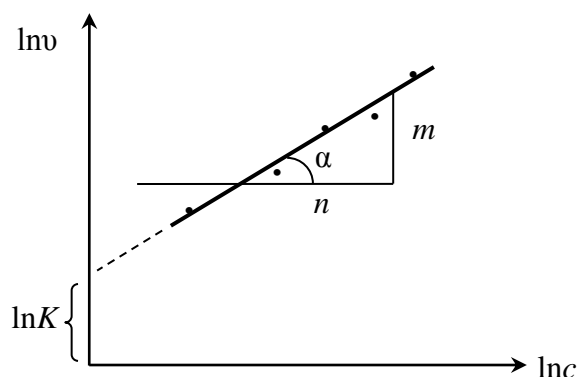


Рис. 9.3. Общий вид зависимости логарифма истинной скорости от логарифма текущей концентрации

Если точки, найденные по опытным данным из кинетической кривой, не располагаются на прямой в координатах уравнения (9.11), это свидетельствует о том, что уравнения (9.10) или (9.11) не соответствует опытным данным, т. е. скорость изучаемой реакции находится в более сложной зависимости от концентрации рассматриваемого вещества, чем степенная.

Известны и другие дифференциальные методы. Их достоинством является простота расчета и возможность определения дробного порядка, а недостатком то, что при оценке величины $\operatorname{tg} \alpha$ в разных точках кинетической кривой возможна определенная погрешность и, следовательно, ошибка при вычислении истинной скорости реакции и ее порядка.

Тема: ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

§ 41. Влияние температуры на скорость химической реакции

Очевидно, что скорость реакции зависит от энергии реагирующих частиц, поэтому с увеличением температуры скорость химических процессов должна возрастать. Значит, в общем случае, скорость зависит от природы реагирующих веществ, их текущих концентраций, температуры.

Но с другой стороны, известно, что $v = K$ при условии, что текущие концентрации реагирующих веществ равны единице. Поэтому и константа скорости химической реакции будет зависеть от природы реагирующих веществ и температуры (не будем забывать, что для ряда реакций на скорость существенное влияние оказывает интенсивность различных воздействий: светового излучения, магнитного поля, радиационного излучения и др.).

Существуют два основных положения, отражающие влияние температуры на скорость или константу скорости реакции: эмпирическое правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса [1, 3, 4, 5].

Правило Вант-Гоффа. Голландский ученый Я. Х. Вант-Гофф при обобщении экспериментальных данных установил эмпирическое правило, что **увеличение температуры на 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2–4 раза.**

Сказанное можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = 2-4 \text{ или } \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2-4. \quad (10.1)$$

Величина этого отношения названа температурным коэффициентом Вант-Гоффа γ и является, по сути, температурным коэффициентом скорости реакции. Значит, в соответствии с правилом, $\gamma = 2-4$.

В общем случае при изменении температуры более чем на 10 градусов, в соответствии с правилом, можно записать:

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (10.2)$$

где $T_2 = T_1 + 10n$, откуда $\frac{T_2 - T_1}{10} = n$. Поэтому вариантом уравнения (10.2) является также уравнение вида

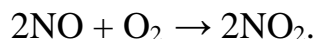
$$\frac{K_{T_1+10n}}{K_{T_1}} = \gamma^n$$

(при $n = 1$ мы приходим к выражению (10.1)).

Как следует из правила, скорость достаточно сильно зависит от температуры. Например, если для данной реакции $\gamma = 2$, то при повышении T на 100°C скорость реакции возрастет в 1024 раза ($\frac{K_{T_1+100}}{K_{T_1}} = 2^{10}$, а $2^{10} = 1024$).

Однако правило Вант-Гоффа – эмпирическое правило, оно имеет ряд ограничений. Например, оно применимо в достаточно узком интервале температур (примерно $273\text{--}373\text{ K}$) и для многих реакций вообще не выполняется (для них $\gamma \neq 2\text{--}4$).

Следует отметить, что есть редкие исключения, когда с увеличением температуры скорость реакции уменьшается. Например, окисление оксида азота (II) (в окислительных башнях при производстве HNO_3):



Уравнение Аррениуса. В конце XIX в. шведский ученый С. Аррениус установил строгую количественную зависимость скорости реакции, а значит и константы скорости, от температуры. Для элементарных реакций эта зависимость имеет экспоненциальный характер:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (10.3)$$

где K – константа скорости реакции, имеющая размерность $\text{с}^{(1-n)} \cdot \text{время}^{-1}$;

A – предэкспоненциальный множитель, имеющий такую же, как и K , размерность;

E_a – энергия активации, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Следует иметь в виду, что **величины A и E_a не зависят от T .**

Рассмотрим их общий смысл. Предэкспоненциальный множитель A включает в себя различные составляющие и в современных теориях кинетики имеет сложный вид. В целом величина A зависит от общего числа столкновений реагирующих частиц в единице объема за единицу времени и от доли молекул, ориентированных «нужным» образом. Ведь для того чтобы столкновение частиц привело к образованию продуктов, очень важно, чтобы эти частицы (молекулы, ионы и т. д.) в момент столкновения были ориентированы своими реакционными (активными) участками. Это существенно влияет на скорость взаимо-

действия. Данный фактор имеет особое значение при взаимодействии многоатомных нелинейных молекул. Установлено, что для большинства реакций в газовой фазе величина A составляет $\approx 10^{10} - 10^{15}$.

Энергия активации E_a – это минимальная избыточная энергия молекул по сравнению со средней энергией их теплового движения, которой должен обладать 1 моль, чтобы соударение молекул привело к образованию продуктов реакции (было эффективным).

Очевидно, что это определение имеет физический смысл только для элементарных реакций или стадий. Такую энергию активации называют **истинной E_a** . Величину энергии активации E_a можно проиллюстрировать графически, представив характер изменения энергии в процессе протекания реакции (рис. 10.1).

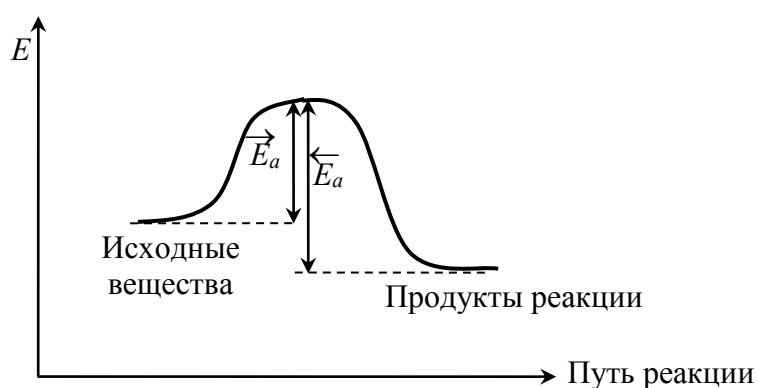


Рис. 10.1. Общий вид изменения энергии в процессе протекания обратимой реакции:
 \vec{E}_a – энергия активации прямой реакции;
 \overleftarrow{E}_a – энергия активации обратной реакции
 (на рисунке представлен вариант экзотермической реакции)

Путь реакции можно рассматривать, например, как расстояние между взаимодействующими частицами, которое изменяется в процессе их сближения, перегруппировки, разъединения, или как время. В соответствии с представленной зависимостью величина E_a – это некий энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества, чтобы превратиться в продукты (или наоборот). Другими словами, это дополнительная энергия, которой должны обладать исходные вещества (или которую необходимо им сообщить), чтобы произошло взаимодействие.

Данное представление о величине E_a позволяет объяснить маленькую скорость многих реакций: они характеризуются большой

величиной этого энергетического барьера, т. е. большой величиной E_a . Очевидно, что для таких реакций нужны дополнительные источники активации, и если они отсутствуют, то скорость реакции будет низкой или реакция вообще не пойдет.

Для сложных реакций, оценивая величину E_a , следует говорить о некой усредненной по всем стадиям величине. Она не имеет строго физического смысла и лишь отражает влияние T на скорость всей реакции. Такую величину E_a называют **кажущейся** энергией активации.

§ 42. Способы вычисления энергии активации с использованием уравнения Аррениуса

Можно выделить два основных способа вычисления E_a : графический и аналитический [5, 8].

Прологарифмируем уравнение (10.1) и получим

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (10.4)$$

Очевидно, что для **графического определения** констант A и E_a необходимо построить график в координатах $y = \ln K$ и $x = 1/T$. Для этого необходимо иметь набор экспериментальных данных зависимости константы скорости K_i от температуры T_i . Рассчитав соответствующие им значения $\ln K_i$ и $1/T_i$, строят график, вид которого представлен на рис. 10.2.

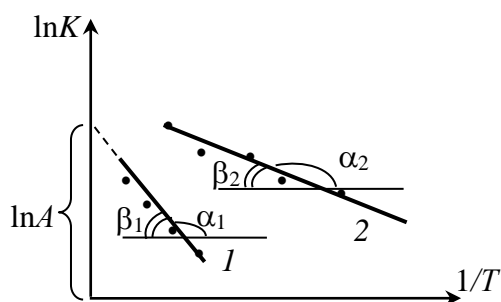


Рис. 10.2. Вид графической зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры для элементарных реакций (энергия активации реакции 1 выше, чем реакции 2: $(E_a)_1 > (E_a)_2$)

Очевидно, что функция $\ln K_i$ будет всегда убывающей, поскольку величина $E_a > 0$. Вспомним уравнение прямой: $y = a + bx$, в котором

коэффициент b равен тангенсу угла наклона. Поэтому в соответствии с уравнением (10.4) имеем

$$b = -\frac{E_a}{R} = \operatorname{tg}\alpha,$$

но $\operatorname{tg}\alpha = -\operatorname{tg}\beta$, следовательно, $\frac{E_a}{R} = \operatorname{tg}\beta$, откуда $E_a = R\operatorname{tg}\beta$.

Как видно из рис. 10.2, величина E_a определяется наклоном прямой или величиной $\operatorname{tg}\beta$. Так, легко заметить, что $(E_a)_2 > (E_a)_1$, так как $\operatorname{tg}\beta_2 > \operatorname{tg}\beta_1$. Очевидно, что чем выше значение E_a , тем «сильнее» величина K зависит от T (наклон прямой или $\operatorname{tg}\beta$, т. е. сам угол β , будет больше). Из этого же графика экстраполяцией на ось y можно получить значение $\ln A$.

Если значения $\ln K_i$ и $\frac{1}{T_i}$, полученные из эксперимента, не укладываются на прямую линию в координатах уравнения (10.4), то это означает, что исследуемая реакция – сложная, т. е. не является элементарной.

Для **аналитического вычисления** E_a проведем следующие преобразования. Запишем уравнение (10.4) при двух разных температурах T_1 и T_2 :

$$\ln K_{T_1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}; \quad (10.5)$$

$$\ln K_{T_2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}. \quad (10.6)$$

Вычтем выражение (10.5) из (10.6) или наоборот и получим

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (10.7)$$

Уравнение (10.7) представляет логарифмический вид уравнения Аррениуса. Для вычисления E_a по уравнению (10.7) достаточно знать лишь два значения константы при двух соответствующих температурах.

Напомним, что все предложенные способы вычисления (см. уравнения (10.4) и (10.7)) позволяют производить расчеты лишь для элементарных реакций или стадий.

Для сложных реакций (обратимых, параллельных, последовательных) зависимость скорости, а значит и K от T , может иметь сложный вид. В частности, скорость образования (расщедования) вещества,

участвующего в нескольких элементарных стадиях сложной реакции, может с ростом температуры уменьшаться.

Например, для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ возможна ситуация, когда скорость обратной реакции увеличивается с ростом температуры быстрее, чем скорость прямой (по причине различия величин E_a прямой и обратной реакций). Это значит, что с ростом T продукт реакции B будет превращаться в исходное вещество A быстрее, чем исходное вещество в продукт. При этом оценивая величину скорости образования вещества B как $v_B = \vec{v}_B - \overleftarrow{v}_B$, мы заметим, что с ростом температуры общее изменение концентрации вещества B за единицу τ (скорость его образования) будет уменьшаться (это при том, что скорость и прямой, и обратной реакций с увеличением температуры растёт).

Тема: ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОБ ОСНОВНЫХ ТЕОРИЯХ КИНЕТИКИ

§ 43. Основы теории активных столкновений

Из физического смысла энергии E_a следует, что молекулам недостаточно просто встретиться. Они при столкновении должны обладать высокими скоростями относительного движения – тогда за счет кинетической энергии этого движения и преодолевается энергетический барьер, т. е. достигается необходимая E_a .

Однако интересен тот факт, что при увеличении T , например, на 100°C средняя кинетическая энергия молекулы увеличивается незначительно, а скорость реакции при этом возрастает в тысячи раз! Действительно, в соответствии с кинетической теорией газов средняя кинетическая энергия молекулы при достаточно высоких T может быть рассчитана по формуле

$$E_{\text{кин}} = \frac{n}{2} kT,$$

которая учитывает число степеней свободы молекулы газа n и включает константу Больцмана k . Поскольку $E_{\text{кин}} \sim T$, то следует ожидать, что при увеличении последней на 100°C (или на 100 К) кинетическая энергия молекулы увеличится следующим образом:

$$\frac{E_{373\text{К}}}{E_{273\text{К}}} = \frac{373}{273} \approx 1,36 \text{ раза.}$$

Если бы увеличение скорости реакции обуславливалось только увеличением средней энергией молекул $E_{\text{кин}}$, то скорость реакции изменялась бы так же, т. е. примерно в 1,4 раза, а не в тысячи раз. Значит, причина резкого увеличения скорости не только в увеличении энергии молекул.

С. Аррениус, основываясь на подобных рассуждениях, выдвинул гипотезу о наличии в реакционной смеси *активных молекул* и предложил объяснять причину увеличения скорости с ростом температуры увеличением количества (доли) этих активных, т. е. более реакционноспособных частиц.

Теория Аррениуса основана на том, что химическое взаимодействие осуществляется при столкновении только активных молекул, и поэтому она получила название **теория активных столкновений**. Эта теория

явилась одной из первых теорий кинетики элементарных реакций и получила в дальнейшем свое развитие и совершенствование [1, 2, 4].

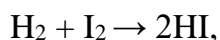
Активными в теории Аррениуса считаются те молекулы, которые:

- обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера, т. е. молекулы, у которых $E \geq E_a$;
- ориентированы в момент столкновения относительно друг друга реакционными частями.

В основе теории лежит представление о том, что молекулы – это маленькие твердые шарики (бесструктурные частицы), и что акт превращения исходных веществ в продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно, хотя в действительности необходимо время для перестройки молекул и перераспределения энергии между химическими связями.

В соответствии с теорией активных столкновений **энергия активации E_a – это разность между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений.**

Теоретические основы теории активных столкновений подтверждаются экспериментальными данными. Например, для бимолекулярных реакций в газовой фазе, в частности для реакции



протекающей при 700 К, подсчитано, что число двойных соударений составляет $\approx 10^{35}$ столк./($\text{м}^3 \cdot \text{с}$). Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, то реакция протекала бы мгновенно, примерно за $\approx 10^{-10}$ секунд! На самом же деле большинство реакций протекает за секунды, минуты, часы или более. Данный факт убедительно свидетельствует о том, что не каждое столкновение реагирующих частиц приводит к образованию продуктов, т. е. не каждое столкновение является активным.

Как показывают расчеты, доля активных молекул составляет примерно от 10^{-20} до 10^{-10} от общего числа молекул. Установлено, что, если эта доля меньше нижнего предела ($< 10^{-20}$), то скорость реакции очень мала, а если же эта доля превышает верхний предел ($> 10^{-10}$), то скорость реакции велика.

Теория активных столкновений для объяснения поведения молекул в газовой фазе и подтверждения своих выводов использует основные положения молекулярно-кинетической теории газов. В соответствии с последней доля молекул, обладающих той или иной энергией, зависит от величины этой энергии (или скорости движения молекул). Как известно, доля молекул, обладающих какой-либо энергией, опре-

деляется законом Максвелла, используя который, можно построить кривые распределения молекул по энергии, или кривые распределения Максвелла – Больцмана. В общем случае эта кривая имеет вид, представленный на рис. 11.1.

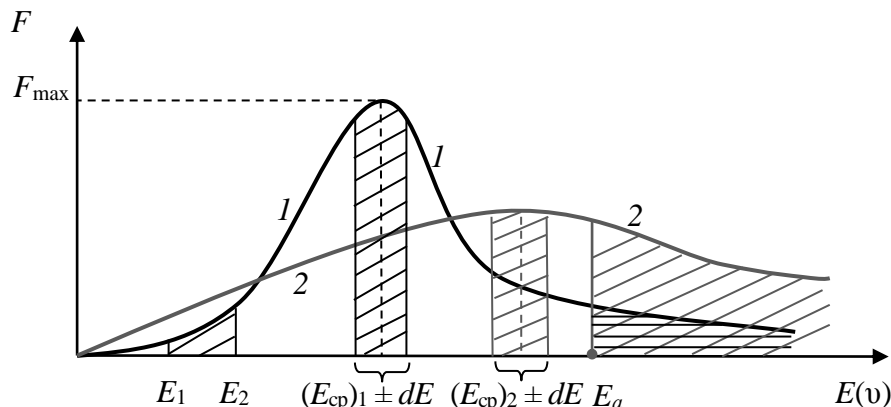


Рис. 11.1. Кривые распределения молекул газа по энергии (скорости):
 1 – кривая при температуре T_1 ; 2 – кривая при температуре T_2 ($T_2 > T_1$);
 E_a – энергия активации

Доля молекул F , обладающих энергией (или скоростью) в определенном интервале значений (например, от E_1 до E_2), может быть определена как площадь под кривой для соответствующего интервала значений E . Очевидно, что нет молекул, обладающих нулевой энергией, поэтому их доля равна нулю: $F_{(E=0)} = 0$, а также не существуют молекул, обладающих бесконечно большой энергией, т. е. $F_{(E=\infty)} = 0$.

Напротив, доля молекул, обладающих средней энергией $(E_{cp} \pm dE)$, всегда максимальна (F_{max}), так как это наиболее вероятная энергия. Но энергия этих молекул, т. е. E_{cp} , не равна максимальной E_{max} .

И наконец, доля молекул, обладающих энергией, равной или большей энергии активации ($E \geq E_a$), т. е. доля активных молекул, незначительна (и расположена правее).

Очевидно, что для данного газа при каждой температуре будет своя кривая распределения, так как с изменением температуры изменяется скорость движения, а следовательно, и энергия молекул. Например, при повышении температуры максимум на кривой смещается вправо, становится меньше и более размытым (кривая 2 на рис. 11.1). Смещение вправо объясняется тем, что с ростом температуры величина E_{cp} увеличивается, скорость молекул выравнивается. Последнее приводит к тому, что доля молекул с наиболее вероятной энергией $(E_{cp} \pm dE)$ в общей массе молекул уменьшается.

Поскольку величина E_a не зависит от температуры, то при увеличении последней площадь под кривой заметно возрастает. Это значит, что доля активных молекул с увеличением температуры **будет увеличиваться**.

Очевидно, что чем выше E_a данной реакции, тем при более высокой температуре она должна протекать, чтобы иметь приемлемую скорость. Теория активных столкновений показала, что элементарная химическая реакция с высокой энергией активации **должна протекать через стадию активации реагирующих частиц**.

Теория активных столкновений позволяет вскрыть физический смысл предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса: он учитывает не только общее число столкновений z_0 , но и долю молекул, ориентированных при столкновении своими реакционными участками. Ведь для протекания реакции недостаточно, чтобы в момент столкновения молекулы обладали лишь нужным запасом энергии. Важно и то, как молекулы ориентированы в момент встречи, какое время они находятся в соприкосновении, какие виды взаимодействия между молекулами преобладают и т. п. Поэтому из общего числа столкновений, рассчитанного по теории, следует считать эффективными лишь некоторую часть, которую обозначают через эмпирический множитель p и называют его *стерическим фактором*. В итоге теория активных столкновений позволяет записать уравнение для K в следующем виде:

$$K = pz_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

§ 44. Источники активации

В соответствии с теорией активных столкновений для увеличения скорости реакции необходимо увеличить долю активных молекул. Этому добиваются, применяя различные источники активации. К последним относятся самые разнообразные факторы, способные повлиять на энергию участвующих в реакции частиц или на количество активных частиц (молекул, атомов и др.).

Характер воздействия, которое может быть использовано для активации, будет зависеть от природы реагирующих частиц и типа реакции. Например, активация может происходить в результате поглощения квантов света, действия электрических разрядов, бомбардировки элементарными частицами и т. д. (см. § 30).

В гомогенных газовых реакциях основным источником активации, как указывалось выше, является температура, так как с ее ростом увеличивается доля активных молекул в соответствии с законом распределения Больцмана.

Реакции между свободными атомами и радикалами не требуют дополнительной энергии, так как атомы и радикалы сами по себе являются активными частицами. Также не требуют активации ионы в растворе, так как реакции между ними в растворе имеют небольшую энергию активации (требующуюся для дегидратации ионов).

В каталитических реакциях источником активации служит катализатор. Его применение ведет к возрастанию доли активных молекул **в результате уменьшения величины энергии активации** (см. § 47).

В гетерогенных каталитических реакциях активация может быть вызвана изменениями, происходящими в реагирующих молекулах при их адсорбции на поверхности катализатора.

§ 45. Основные положения теории переходного состояния

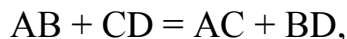
Установлено, что в кинетике существует возможность расчета абсолютной скорости реакции, исходя из свойств взаимодействующих молекул. Поэтому особый интерес представляет изучение связи скорости реакции с формой потенциальной поверхности, т. е. с характером изменения потенциальной энергии в ходе превращения веществ.

Идея такой связи принадлежит Г. Эйрингу и М. Поляни, предложившим в 1935 г. метод активированного комплекса. **Теория активированного комплекса**, или **переходного состояния**, более детально по сравнению с теорией активных соударений рассматривает процесс химического превращения и уделяет особое внимание тому состоянию реагирующих молекул, которое является промежуточным или переходным в ходе превращения.

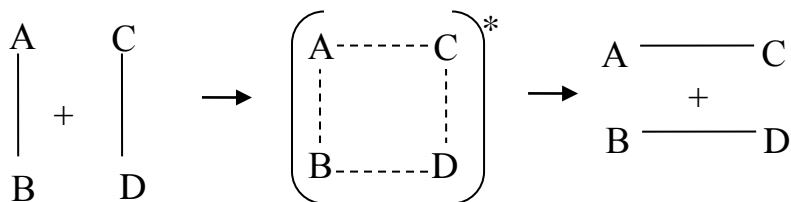
Согласно этой теории считается, что элементарный акт взаимодействия молекул происходит не мгновенно, а состоит в постепенной перестройке химических связей [1, 4, 5]. При этом начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную конфигурацию у продуктов при непрерывном изменении межатомных расстояний. Это значит, что всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние, т. е. активированный комплекс, который является очень неустойчивым образованием. В активированном

комплексе старые связи еще не разорвались, а новые – еще не вполне образовались. Для образования активированного комплекса необходима энергия, равная энергии активации.

Например, для реакции, в которой реагируют две двухатомные молекулы:



процесс взаимодействия состоит в постепенной перестройке связей, которую можно схематически представить следующим образом:



или



В исходном состоянии реагирующие вещества обладают одним запасом энергии, а в конечном – другим. Но в ходе химического превращения по мере сближения молекул связь между А и В, а также С и D ослабевает, а между А и С, а также В и D возникает. На этом этапе достигается некоторое промежуточное состояние, которое и называется переходным состоянием. Отвечающий этому состоянию активированный комплекс находится на вершине потенциального барьера, т. е. обладает максимальной потенциальной энергией. Поэтому переходное состояние является крайне неустойчивым, и система может вернуться в исходное состояние (первая стадия обратима).

Активированный комплекс нельзя считать или называть промежуточной частицей, ведь для последних существует понятие «время жизни». Активированный комплекс находится в состоянии непрерывного образования и разрушения (время его существования колеблется в пределах $\approx 10^{-13}$ – 10^{-14} с).

Очевидно, что реагирующие вещества должны обладать неким избытком энергии по сравнению со средней, чтобы достигнуть этого переходного состояния с максимальной энергией, при этом не «свалиться» обратно в исходное состояние, а прореагировать, т. е. перешагнуть данный барьер. Возможность превращения системы в исходное состояние совершенно исчезает, если в результате соударений она отдаст часть энергии другим молекулам (т. е. произойдет дезактивация).

Теория позволяет графически проиллюстрировать изменение энергии в процессе протекания элементарной реакции с участием активированного комплекса. Например, для *экзотермической реакции* (протекающей с выделением теплоты) графическая зависимость энергии от пути протекания реакции имеет вид, представленный на рис. 11.2, *а*. Очевидно, что в этом случае энергия (энтальпия) продуктов будет меньше, чем исходных веществ.

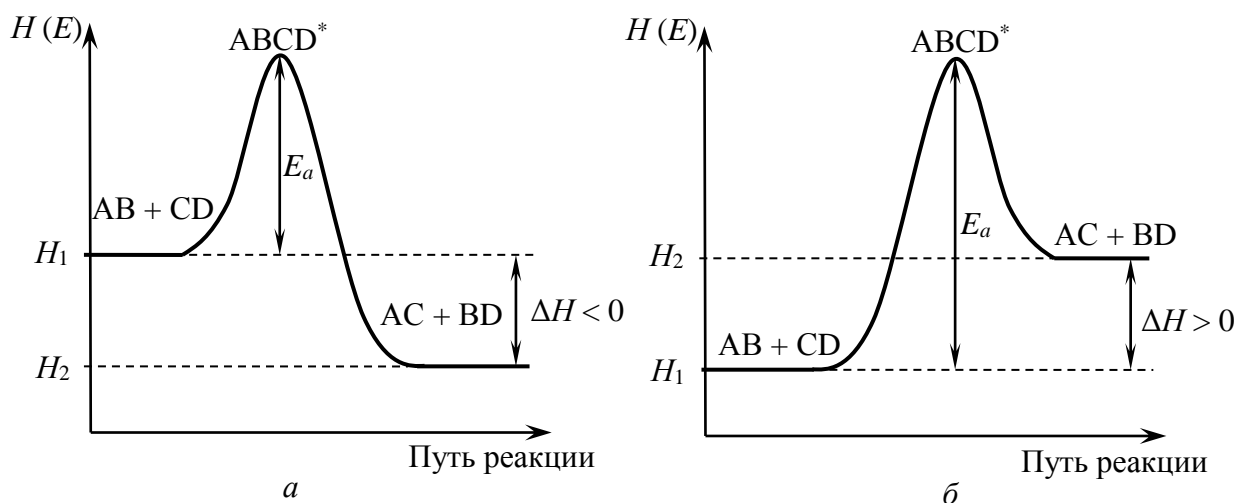


Рис. 11.2. Изменение энтальпии (энергии) в процессе протекания:
а – экзотермической реакции ($H_2 < H_1$); *б* – эндотермической реакции ($H_2 > H_1$);
 ABCD* – активированный комплекс

Для *эндотермической реакции* изменение энергии в процессе ее протекания можно представить так, как изображено на рис. 11.2, *б*. Понятно, что энергия (энтальпия) продуктов будет выше, чем исходных веществ.

Как следует из рисунка, величина потенциального барьера, или энергии, необходимой для того, чтобы исходные вещества его преодолели и перешли в продукты, и представляет собой энергию активации E_a . Следовательно, в соответствии с теорией активированного комплекса **энергия активации E_a – это разность между средней энергией активированного комплекса и средней энергией исходных веществ.**

Отметим, что уравнение для константы скорости реакции в теории переходного состояния имеет более сложный вид и включает в

себя так называемый энтропийный множитель $e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$, который отражает вероятность образования переходного состояния или активи-

рованного комплекса. Теория переходного состояния объясняет возможность значения $p > 1$, что было необъяснимо в теории активных соударений. Значение энтропии активации ΔS^\ddagger во многом определяет скорость реакции: при $\Delta S^\ddagger \gg 0$ имеем $p > 1$ и реакции протекают быстро, при $\Delta S^\ddagger = 0$ величина $p = 1$ и реакции протекают «нормально», а при $\Delta S^\ddagger \ll 0$ величина $p < 1$ и реакции протекают медленно.

Установление в теории переходного состояния того факта, что скорость реакции (или K) зависит не только от энергии активации, но и от энтропии активации, позволило объяснить различие в скоростях реакций с близкими значениями E_a . Скорость будет выше у той реакции, энтропия активации которой больше.

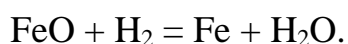
Тема: ЯВЛЕНИЕ КАТАЛИЗА

§ 46. Общая характеристика катализа

Катализом называют явление изменения скорости реакции в присутствии веществ-катализаторов. Реакции с участием катализаторов называют каталитическими.

Катализатор – это вещество, *взаимодействующее* с молекулами реагирующих веществ, *изменяющее* скорость химической реакции и *выделяющееся* на последующих стадиях в химически неизменном виде и в том же количестве. Отметим, что физическое состояние катализатора, например, в гетерогенном катализе может существенно изменяться: уменьшаться размеры зерен твердого катализатора, изменяться структура поверхностных слоев и т. п.

Если катализатором является один из продуктов реакции, то реакцию называют **автокаталитической**, а само явление – **автокатализом**. Примером автокатализа может служить реакция восстановления железа из оксида, так как образующееся железо катализирует указанный процесс:



Каталитические процессы чрезвычайно широко распространены в природе и используются в промышленности. Производство HNO_3 , H_2SO_4 , NH_3 , почти весь органический синтез, получение синтетического каучука и др. невозможно без катализаторов. Катализаторы применяются при производстве многих лекарственных веществ. Все химические превращения в живых организмах инициируются природными катализаторами – ферментами (ферментативный катализ).

Катализаторами могут быть атомы, молекулы, ионы или их группы. В качестве катализаторов часто используют комплексные соединения или оксиды Mn (IV), Ni, Co, Fe, Al (III) и др.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Очевидно, что в гомогенном катализе катализатор и реагенты представляют одну фазу. Гетерогенный катализ отличается тем, что катализатор в отличие от реагентов представляет другую фазу.

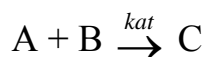
§ 47. Основные закономерности катализа

Каталитические реакции имеют ряд общих закономерностей, касающихся поведения катализатора и его влияния на скорость процесса [1, 2, 4, 23]. Среди них можно выделить следующие.

1. Катализатор активно участвует в элементарном акте реакции. Это участие может заключаться в образовании с реагентами как химических связей (ковалентных, водородных), так и электростатического взаимодействия с ними.

Катализатор может образовывать промежуточное соединение (активированный комплекс) с одним из участников реакции, и далее это соединение реагирует с другими участниками (многостадийный процесс), либо катализатор образует активированный комплекс одновременно со всеми реагирующими веществами, который впоследствии распадается на продукты и катализатор (одностадийный процесс).

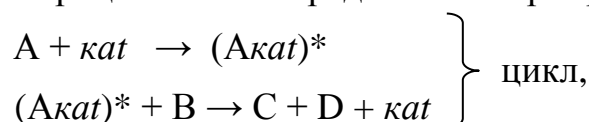
Например, для каталитической реакции



одностадийный процесс протекает по схеме:



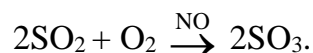
а многостадийный процесс можно представить через ряд стадий:



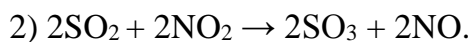
Количество стадий с участием катализатора представляет *цикл*.

Пример одностадийного процесса – гидрирование олефинов ($R - CH = CH_2$) с комплексами родия (Rh) или иридия (Ir) или гидролиз простых эфиров ферментами.

Многостадийным процессом является, например, окисление SO_2 кислородом в присутствии NO:



Эта реакция протекает через следующие стадии:



После каждого химического акта (цикла) катализатор регенерируется и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.

Мерой каталитической активности катализатора является число циклов, или число оборотов катализатора, совершающихся за единицу времени на одном активном центре катализатора.

Существует также и другая оценка каталитической активности. В частности, каталитическую активность катализатора оценивают

через изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора.

Каталитическая активность катализаторов меняется в широких пределах. Для гомогенных (кисотно-основных) каталитических реакций число циклов с участием катализатора составляет $\approx 10^2$ – 10^7 с⁻¹, а для ферментов $\approx 10^2$ – 10^5 с⁻¹.

Активность катализатора, так же как и скорость реакции, зависит от условий проведения каталитического процесса: температуры, концентрации реагентов, а также от природы растворителя, если каталитическая реакция протекает в жидкой фазе. Поэтому сравнение каталитической активности различных катализаторов необходимо проводить при строго одинаковых условиях.

2. Участие катализатора не отражается на стехиометрическом уравнении реакции, т. е. не изменяет пропорции, в которой взаимодействуют реагенты. Однако для всех каталитических реакций скорость реакции прямопропорциональна общей концентрации (количеству) катализатора в системе. Чем больше его количество, тем выше скорость каталитической реакции.

3. Катализатор обладает избирательностью, т. е. **специфичностью действия**. Это способность катализатора избирательно катализировать протекание реакции в строго определенном направлении с образованием вполне определенных продуктов. Специфичностью катализатора объясняется также его способность катализировать превращение только определенных веществ, оставаясь индифферентным даже к их гомологам или изотопам. Значит, катализатор может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой реакции.

Например, известно, что реакция окисления C_2H_5OH может идти по нескольким путям. Это значит, что в зависимости от природы катализатора можно получать различные продукты окисления: C_2H_4 , C_2H_4O , C_2H_3CHO и др.

Специфичность катализатора обусловлена специфичностью связей, которые возникают между катализатором и реагентом. В образовании таких связей участвуют лишь определенные атомы или группы атомов катализатора, которые называются **каталитическими** или **активными центрами**. При этом специфичность каталитического действия любого катализатора определяется химическим составом, строением, структурой его активных центров.

В гомогенном катализе, например, каждая молекула катализатора может рассматриваться как активный центр. В комплексных соединениях переходных металлов в качестве активного центра может выступать «вакантное место» в координационной сфере.

В гетерогенном катализе активные центры находятся на поверхности твердого тела и представляют собой, как правило, группу атомов или ионов кристаллической решетки.

Более сложное строение имеют активные центры ферментов.

Избирательность, или специфичность, является очень важным для технологического процесса свойством катализатора. Ее повышение позволяет уменьшить количество побочных веществ, а значит, снизить количество отходов производства, повысить выход и качество целевого продукта. Наибольшей селективностью ($\approx 95\text{--}100\%$) обладают ферменты и некоторые катализаторы в гомогенном катализе. Избирательность в гетерогенном катализе более низкая и составляет $\approx 70\%$.

4. Катализаторы увеличивают скорость реакции за счет понижения энергии активации E_a . Очень часто одностадийная некаталитическая реакция с высокой E_a в присутствии катализатора протекает через одну или несколько стадий, но с низкими энергетическими барьерами [1]. В обоих случаях скорость реакции увеличивается. Например, в соответствии с теорией активированного комплекса (который в данном случае образуется с катализатором) графическая иллюстрация изменения энергии в процессе реакции будет иметь вид, представленный на рис. 12.1.

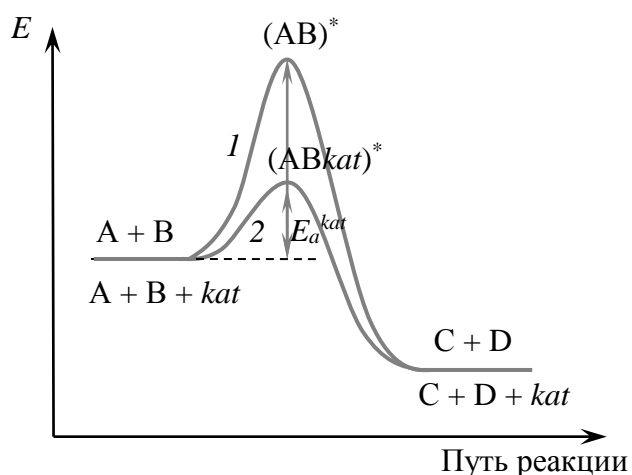


Рис. 12.1. Изменение энергии в процессе протекания экзотермической реакции:

1 — кривая для реакции без катализатора;

2 — кривая для реакции с участием катализатора;

$(AB)^*$ — активированный комплекс в некаталитической реакции;

$(ABkat)^*$ — активированный комплекс с участием катализатора

В свете теории активных соударений понижение величины E_a приводит к увеличению доли активных молекул при той же температуре.

Это легко проиллюстрировать на кривой распределения молекул газа по энергии (рис. 12.2).

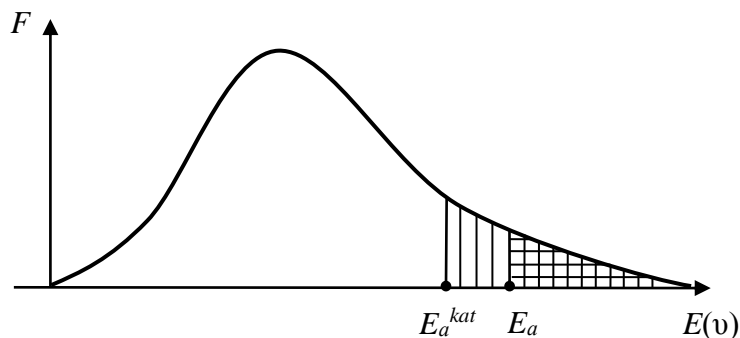


Рис. 12.2. Доля активных молекул (заштрихованная площадь) при данной температуре: площадь справа от E_a^{kat} больше, чем справа от E_a (E_a^{kat} – энергия активации реакции с участием катализатора)

Отметим, что многие катализаторы приводят также к росту величины предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса, в частности величины стерического фактора, так как способствуют увеличению доли молекул, ориентированных при столкновении «нужным образом».

Как видно, указанные причины объясняют то, что при введении катализатора резко увеличивается скорость реакции при той же температуре.

5. Катализатор не может вызвать протекания реакции, которая термодинамически невозможна в данных условиях (для которой $\Delta G > 0$). Катализатор влияет на скорость только самопроизвольно протекающих реакций.

Введение катализатора в систему, находящуюся в состоянии химического равновесия ($\Delta G = 0$), в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции, т. е. не влияет на смещение равновесия. Но увеличивая скорость реакции, катализатор тем самым ускоряет наступление состояния химического равновесия.

6. Активность и селективность (избирательность) катализаторов можно изменять. Процесс обработки твердого катализатора с целью изменения его свойств называется *модифицированием* [2, 3]. Модифицирование катализаторов, открытое С. З. Рогинским (1940), заключается в том, что одни и те же добавки в зависимости от концентрации могут оказывать и отравляющее, и промотирующее действие. Но в основном их природа различна.

Промоторами называют вещества, которые, не обладая каталитическими свойствами, при добавлении к катализатору значительно увеличивают его активность.

Вещества, которые понижают либо полностью подавляют действие катализатора (и потому значительно снижают скорость реакции) – называются каталитическими ядами, или *ингибиторами*.

Модификация катализатора (при действии указанных веществ) приводит к изменению свойств каталитических (активных) центров. Причиной этого является взаимодействие модификатора с активными центрами и, как следствие, изменение их строения, химического состава, а следовательно, энергии связи между катализатором и реагентами. Например, катализаторы в большинстве случаев отравляются в результате адсорбции яда на поверхности и блокировки активных центров. При этом отравление может быть обратимым или необратимым.

§ 48. Гомогенный катализ и его разновидности

Гомогенный катализ рассматривает те каталитические процессы, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Каталитическим действием в гомогенной жидкой или газообразной фазе могут обладать нейтральные молекулы, положительные и отрицательные ионы, координационно построенные комплексы и высокомолекулярные соединения. К последним принадлежат также ферменты.

Все гомогенно-каталитические реакции можно подразделить на кислотно-основные, окислительно-восстановительные и ферментативные.

Учитывая особое значение ферментов для понимания сущности каталитического действия и их роль в жизнедеятельности всех живых организмов, ферментативный катализ выделен в отдельный раздел химической кинетики.

Кислотно-основный катализ. При протекании многих реакций в растворах роль катализатора выполняют кислоты или основания. Это реакции гидролиза, алкилирования, этерификации и многие другие.

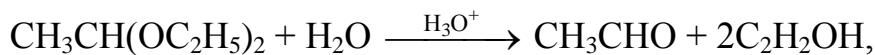
Основная особенность механизма кислотно-основного катализа состоит в том, что он всегда включает как стадию протонирования реагирующей молекулы, происходящего при взаимодействии с кислотой, так и стадию депротонирования, обусловленную взаимодействием с основанием [1–4]. Поэтому в растворе всегда должны присутствовать как кислота, так и основание. Значит, вопрос состоит в том, какие частицы выполняют их функцию (кстати, роль основания часто играет растворитель).

Следует также иметь в виду, что в растворе могут одновременно присутствовать несколько различных кислот и оснований. При этом каталитическое действие бывает обусловлено какой-либо одной из пар сопряженных кислоты и основания.

В зависимости от природы частиц, выступающих в качестве катализатора, различают три типа кислотно-основного катализа:

- **специфический** кислотный (или основной) катализ, когда в качестве катализатора выступают ионы H_3O^+ или OH^- соответственно;
- **общий** кислотный (или основной) катализ рассматривает реакции, где катализатором является любой донор (акцептор) протона, т. е. кислоты или основания Бренстеда;
- **электрофильный** (или нуклеофильный) катализ, который изучает реакции, где катализатором служат кислоты или основания Льюиса (кислота Льюиса – это акцептор неподеленной пары электронов, а основание Льюиса – вещество, являющееся донором электронной пары).

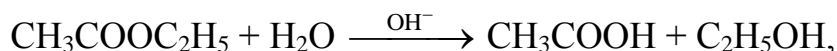
Специфический кислотный (или основной) катализ имеет более широкое распространение. Если каталитическая активность принадлежит паре H_3O^+ , H_2O , то говорят о специфическом протонном или гидроксониевом катализе. Такой катализ имеет место, например, при гидролизе ацеталя:



скорость которого пропорциональна концентрации ионов водорода:

$$v = Kc_{\text{H}_3\text{O}^+}c_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2}.$$

В щелочных растворах скорость гидролиза сложных эфиров пропорциональна концентрации ионов гидроксила, следовательно, здесь имеет место специфический гидроксильный катализ:



в котором скорость равна

$$v = Kc_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}c_{\text{OH}^-}.$$

Для специфического кислотно-основного катализа общая скорость процесса (или константа скорости) равна сумме скоростей реакций, катализируемых ионами H_3O^+ и OH^- :

$$K = k_0 + k_1c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_2c_{\text{OH}^-}, \quad (12.1)$$

где k_0 – константа скорости некаталитической реакции; k_1 и k_2 – константы скорости данной реакции (т. е. скорости соответствующих

реакций) соответственно при концентрациях катализатора $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ или c_{OH^-} , равных единице.

Если скорость некаталитической реакции мала, т. е. $k_0 \approx 0$, то уравнение (12.1) в логарифмической форме превращается в следующие выражения – для кислых растворов:

$$\lg K = \lg(k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+}) \text{ или } \lg K = \lg k_1 - \text{pH}, \quad (12.2)$$

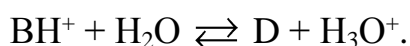
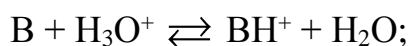
и для щелочной среды:

$$\lg K = \lg\left(k_2 \frac{K_w}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}\right) \text{ или } \lg K = \lg(k_2 K_w) + \text{pH}, \quad (12.3)$$

где $K_w = c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}$ – ионное произведение воды.

Уравнения (12.2) и (12.3) показывают, что при специфическом кислотно-основном катализе $\lg K$ линейно зависит от pH среды.

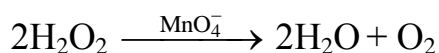
Механизм каталитического действия ионов OH^- и H_3O^+ достаточно хорошо изучен. Например, установлено, что в кислотном катализе при использовании в качестве катализатора H_3O^+ в процессе его взаимодействия с реагентом В образуется промежуточное соединение (ВН^+) в результате перехода протона от молекулы катализатора H_3O^+ к молекулам исходного вещества (веществ). За счет этого процесса разрываются имеющиеся в исходном веществе химические связи и снижается энергия активации. А далее протонированная форма ВН^+ распадается на продукт реакции D и катализатор по следующей схеме:



Окислительно-восстановительный катализ. Реакции восстановления, гидрирования, окисления, изомеризации, полимеризации в промышленных условиях осуществляются в растворах только в присутствии катализаторов – комплексных соединений ионов металлов VIII группы: Fe, Co, Ni, Ru; а также Cu, Ag, Hg, Cr, Mn.

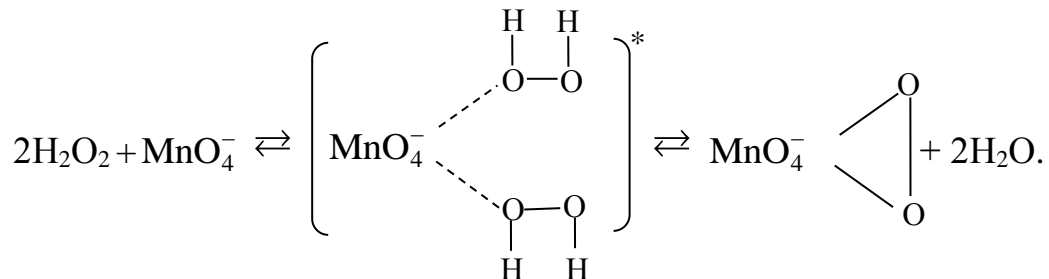
Ключевой стадией во многих окислительно-восстановительных реакциях является перенос электрона от одного реагента к другому. При этом катализатор, а точнее центральный ион металла в комплексном ионе, в таких реакциях является как бы мостиком, облегчающим и ускоряющим электронные переходы между реагирующими молекулами [1–3].

Например, каталитическая реакция разложения перекиси



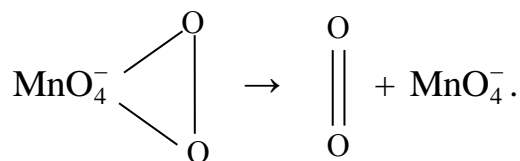
включает две последовательные стадии (в качестве катализаторов могут выступать $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^- , Fe^{3+} и др.).

Первая стадия представляет связывание двух молекул H_2O_2 ионом металла с последующим переносом атомов кислорода к металлу и выделением 2 молекул H_2O :



Химическое взаимодействие между реагирующими молекулами, координированными около центрального иона металла Mn^{7+} , облегчается благодаря поляризации молекул и понижению энергии отдельных связей. Скорость этой стадии велика, в ней устанавливается равновесие. Причем наличие промежуточного соединения (обозначено «*») доказано различными физико-химическими методами анализа.

Вторая стадия включает образование π -связи между атомами кислорода и распад промежуточного соединения на O_2 и катализатор:



Вторая стадия протекает медленно и определяет скорость всего процесса (является лимитирующей).

Интересен тот факт, что в присутствии катализатора скорость разложения H_2O_2 **увеличивается в 10^3 – 10^8 раз**.

Следует иметь в виду, что каталитическая активность иона металла зависит от энергии связи этого иона с участниками реакции. Если энергия связи велика или слишком мала, то ион металла проявляет слабую каталитическую активность. В первом случае ионы металла настолько прочно связываются с реагирующими молекулами, что выводятся из реакции, а во втором случае реагирующие молекулы не могут вытеснить другие присутствующие в растворе лиганды.

Благодаря широким возможностям в регулировании состава комплексных катализаторов появилась возможность моделирования ряда реакций, протекающих и с участием ферментов, содержащих ионы элементов VIII группы.

Ферментативный катализ. *Ферменты, или энзимы, – это белки, входящие в состав клеток и тканей, катализирующие химические превращения в живых организмах* (гидролазы, трансферазы, лигазы и т. п.). Ферменты часто называют биологическими катализаторами.

Ферментативный катализ – более сложное явление, чем обычный катализ [1–3]. Это обусловлено высокой организованностью и сложным механизмом процессов, обеспечивающих жизнедеятельность живых организмов, сложностью строения активных центров ферментов и их сочетанием со строением молекул субстрата.

Ферменты отличаются высокой каталитической активностью и чрезвычайно высокой специфичностью. Например, одна молекула карбоангидразы (самый активный из ферментов) за 1 минуту катализирует превращение ≈ 36 млн. молекул субстрата! При этом многие из ферментов катализируют превращение данного реагента, оставаясь полностью инертными к его гомологам и даже оптическим изомерам.

Ферменты, как и любой белок, состоят из аминокислот, связанных пептидными связями. В их состав входят чередующиеся полярные группы: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ и др., а также неполярные (гидрофобные) группы или радикалы. Первичная структура фермента обуславливается порядком чередования различных аминокислот. В результате теплового движения макромолекула фермента свертывается, образуя рыхлые клубки с водородными связями между отдельными участками. Возникает вторичная структура фермента в форме рыхлой среды. Эта вторичная структура для каждого фермента вполне определена и содержит в себе активные центры.

В изучении молекулярного механизма действия ферментов достигнуты значительные успехи. Однако многие вопросы о биологических катализаторах ждут своего решения. Уже давно получила признание точка зрения, согласно которой каталитическая активность простых ферментов (состоящих из чистых белковых молекул) определяется только химическим строением и пространственной укладкой полипептидной цепи. Причем как в случае простых, так и сложных ферментов (состоящих из белка и небелкового компонента) в каталитическом акте участвует не вся белковая молекула в целом, а лишь определенные ее участки – активные центры фермента.

В состав *активного центра* входят каталитические и адсорбционные центры. При этом сам активный центр подобен матрице или «щели», в которую может войти молекула только определенного

строения. Следует отметить, что группы атомов или функциональные группы активного центра ориентируют молекулу реагента (субстрата) в строго определенном положении, подобно объемному пазлу. Это взаимодействие можно охарактеризовать как «ключ – замок». Сами активные щели фермента не неподвижны, а наоборот, под действием молекулы реагента, температуры, pH среды могут изменять свою структуру.

Таким образом, *механизм ферментативного катализа состоит во взаимодействии активных центров фермента с субстратом с образованием фермент-субстратных комплексов*. Такие промежуточные соединения фермента с субстратом весьма неустойчивы и часто резко различаются размерами молекул обоих компонентов. Любой фермент-субстратный комплекс претерпевает несколько превращений, в результате которых появляются продукты реакции. Каждая из промежуточных стадий характеризуется низкой энергией активации, что способствует быстрому протеканию реакции. Этим объясняется высокая каталитическая активность ферментов.

Скорость ферментативной реакции прямо пропорциональна концентрации фермента. Порядок реакции по субстрату зависит от его концентрации:

- при низкой концентрации субстрата реакция имеет *первый* порядок по субстрату;
- при большой концентрации субстрата скорость реакции от концентрации субстрата не зависит (остается постоянной), и порядок становится *нулевым*. В этом случае говорят, что *фермент полностью насыщен субстратом*.

Скорость ферментативных реакций зависит также от температуры и pH среды.

В настоящее время науке известны более 2000 ферментов, и их делят на классы в зависимости от того, какой тип реакции они катализируют. Для повышения жизнедеятельности организма и улучшения обмена веществ создано много ферментативных препаратов. Они используются в качестве лекарственных средств. Например, трипсин и химотрипсин – ферменты, улучшающие работу поджелудочной железы; фестал, мезим, панкреатин используются при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, гастритах, колитах; протолитические ферменты облегчают гидролиз белков и используются для рассасывания гнойных скоплений; лизоцим и др. способствуют разрушению оболочки болезнетворных бактерий при инфекционных заболеваниях и т. д.

§ 49. Особенности гетерогенного катализа

Гетерогенный катализ рассматривает каталитические реакции, протекающие на границе раздела фаз т – г и т – ж. Имеет большее применение в промышленности, чем гомогенный: более 70% химических продуктов производится с использованием гетерогенно-каталитических процессов. Твердые катализаторы более удобны в использовании, их легче отделять от реакционной смеси (газовой или жидкой фазы) в непрерывно действующих реакторах.

Скорость расходования (или образования) компонента в гетерогенно-каталитических реакциях можно представить следующим образом:

$$v_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (12.4)$$

т. е. скорость равна количеству вещества, реагирующего на единице поверхности катализатора за единицу времени. Очевидно, что скорость гетерогенных каталитических реакций зависит от степени заполнения поверхности катализатора молекулами реагентов. С другой стороны, точно установлено, что взаимодействие реагирующих веществ происходит через стадию их адсорбции на поверхности катализатора, причем, как правило, не на всей, а на отдельных ее участках или активных центрах.

Активность твердого катализатора также зависит от площади раздела фаз. Поэтому важнейшей характеристикой катализатора является его удельная поверхность:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m},$$

где $S_{\text{общ}}$ – общая площадь;

m – масса катализатора.

Следует отметить, что в пористых катализаторах стенки пор, уходящие от внешней поверхности вглубь твердого тела, образуют внутреннюю поверхность, которая для промышленных катализаторов может составлять $\approx 5\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Эффективность, или каталитическая активность, твердых катализаторов определяется также структурой, химическим составом их поверхностного слоя. Каталитическое действие твердых тел объясняют наличием на их поверхности каталитических или активных центров. Такими центрами могут выступать структурные элементы кристаллической решетки, функциональные группы атомов, отдельные молекулы.

В гетерогенном катализе важную роль играют процессы подвода реагентов и отвода продуктов (массоперенос). Учитывая это, в гетерогенном катализе выделяют 4 основные стадии:

- 1) диффузия исходных веществ к поверхности;
- 2) адсорбция этих веществ на активных центрах за счет химических сил или межмолекулярного взаимодействия;
- 3) взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов;
- 4) десорбция продуктов с поверхности и их диффузия вглубь фазы.

Вторая стадия, т. е. адсорбция субстрата, может осуществляться за счет сил разной природы, а это значит, что адсорбция может быть физической или химической (хемосорбция). Если имеет место хемосорбция, то специфичность катализа увеличивается.

Скорость такого сложного, состоящего из ряда последовательных стадий процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. Поэтому о каталитической реакции, скорость которой определяется скоростью диффузии (первая стадия), говорят, что *процесс лежит в диффузионной области*. Такие реакции чаще всего математически описываются уравнением реакций первого порядка (так как скорость диффузии пропорциональна концентрации). О реакциях, скорость которых значительно меньше, чем скорость диффузии, говорят, что *процесс лежит в кинетической области*. Они описываются уравнением кинетики той реакции, которая протекает на поверхности катализатора (третья стадия).

Если скорость диффузии и каталитической реакции соизмеримы, то говорят о наличии переходной области, в которой характер протекания гетерогенного процесса зависит от таких параметров, как давление реагирующих веществ, скорость потоков, пористость катализатора, температура. Чтобы установить область протекания гетерогенного каталитического процесса, необходимо скорость диффузии и химической реакции определять отдельно.

Следует отметить, что скорость гетерогенно-каталитических процессов существенно зависит от температуры, если протекает хемосорбция, и практически не зависит от температуры, если имеет место физическая адсорбция.

Как и в гомогенном катализе, скорость гетерогенного катализа можно увеличить, например, в результате повышения каталитической активности катализатора. Этого можно добиться следующими способами:

- 1) путем увеличения $S_{уд}$, т. е. дроблением катализатора или нанесением его на химически инертную подкладку – трегер;

2) в результате добавления промоторов, которые изменяют структуру, свойства каталитических центров;

3) изменяя физическое состояние катализатора (например, используя порошкообразные, а не кристаллические катализаторы);

4) получая катализатор в неравновесных условиях (тогда он находится в термодинамически неустойчивой и поэтому более активной форме).

Активность твердого катализатора можно изменить в процессе модификации его поверхности. Для повышения каталитической активности проводят обработку промоторами (см. § 47). Напротив, ингибиторы, или каталитические яды, резко уменьшают активность катализатора. Последних требуется ничтожное количество, и это обстоятельство подтверждает тот факт, что из совокупности адсорбционных центров (практически вся поверхность) только некоторые являются каталитическими центрами, т. е. каталитически активными. Отравление обусловлено блокированием каталитически активных центров в результате образования различного рода связей между молекулами ингибитора и поверхностью катализатора [1–4].

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Тема: КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Предмет и задачи коллоидной химии

Коллоидная химия как наука имеет небольшую историю, хотя человечество с древнейших времен использовало ее закономерности при производстве красок, прядении льна, получении стекла, выделывании кожи и т. д. Общей чертой этих и многих других процессов является то, что все они протекают в гетерогенных дисперсных системах, где вещества (фазы) находятся в раздробленном состоянии. Механизм и особенности протекания таких процессов во многом зависят от величины межфазной поверхности, т. е. площади соприкосновения фаз.

В коллоидной химии *особое внимание обращено на универсальность дисперсного состояния*, поэтому коллоидную химию часто называют физической химией дисперсных систем. Действительно, практически нет производства, не имеющего дела с дисперсными (гетерогенными) системами. Многие реальные системы, включая объекты животного и растительного мира, также представляют собой типичные дисперсные системы. В их поведении решающую роль играют поверхностные явления на границе раздела фаз.

Коллоидная химия, как наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах, является теоретической основой описания таких процессов химической технологии, в которых системы находятся в виде суспензий, паст, эмульсий, порошков, аэрозолей и т. д. В подобных производствах практически на каждой стадии технологического процесса приходится сталкиваться с различными поверхностными явлениями: адсорбцией, адгезией, смачиванием, с капиллярными, электрокинетическими явлениями, структурообразованием и пр. Только зная коллоидно-химические закономерности их протекания, можно грамотно прогнозировать поведение систем и управлять технологическим процессом

Первые сведения о коллоидных системах относятся к глубокой древности. Однако до половины XVIII в. коллоидная химия носила чисто описательный характер. Впервые подробно описал природные коллоидные (клееподобные) растворы М. В. Ломоносов в своей работе «О слоях земных» в 1763 г. Он охарактеризовал их свойства и установил их отличие от истинных растворов.

Условной датой рождения коллоидной химии как науки можно считать 60-е гг. XIX в. Именно в это время английский исследователь Томас Грэм (1805–1869 гг.) впервые провел изучение особенностей диффузии различных веществ через животные мембраны. В результате своих экспериментов Грэм обнаружил, что вещества, которые дают молекулярные или истинные растворы, легко проходят (диффундируют) через эти мембраны и могут кристаллизоваться. Грэм назвал эти вещества *кристаллоиды*. Другие же вещества, образующие растворы с клееподобными свойствами (это были растворы желатины, крахмала, гуммиарабика и т. п.), не проходили через мембраны и не кристаллизовались. Эти вещества он назвал *коллоидами*. Впервые используемый Грэмом термин «коллоидный» происходит от греческого «κόλλα» (колла), т. е. клей, и «εἶδος» (эйдос), т. е. вид, что в переводе, соответственно, означало «клеевидный».

Эти исследования Грэма послужили толчком для дальнейшего изучения свойств коллоидных растворов. Вплоть до конца XIX в. усилия ученых были направлены на синтез различных коллоидов (неорганических и органических). Так, в начале XX в. автор одного из первых руководств по коллоидной химии профессор Петербургского горного института П. П. Веймарн получает более 200 золей, т. е. коллоидных растворов, причем из типичных кристаллоидов. Своими экспериментами он доказывает, что любые вещества можно перевести в коллоидное состояние, резко понижая их растворимость подбором соответствующего растворителя. Это значит, что одно и то же вещество может давать как истинный, так и коллоидный раствор (например, NaCl в H₂O или NaCl в спирте). П. П. Веймарн делает важнейший вывод о том, что нельзя говорить о кристаллических или коллоидных веществах (как это делал Т. Грэм), а надо говорить о *кристаллическом или коллоидном состоянии* вещества.

Таким образом, коллоидная химия изучает не свойства отдельной группы веществ, а физико-химическое состояние, в котором могут находиться любые вещества.

Исторически сложилось, что понятие «коллоид» применимо к любому веществу, независимо от его природы, состава, агрегатного состояния и геометрической формы при условии, что хотя бы один из трех его линейных размеров меньше 1 мкм и больше 1 нм, т. е. лежит в интервале $10^{-9} \text{ м} < a < 10^{-6} \text{ м}$ (McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology. New York: McGraw-Hill B. Co., 1987, vol. 4, p. 162).

Рассматриваемый современной коллоидной химией диапазон размеров дисперсных систем шире: от 10^{-9} до 10^{-4} м, и он, формально,

может быть увеличен в сторону больших частиц. Действительно, частицы многих систем хорошо видны невооруженным глазом: ведь даже гравий или пены с большими пузырями являются дисперсными системами по определению.

Рассмотрим, какую форму могут иметь структурные элементы объектов, которые находятся в коллоидном состоянии. Поскольку линейных размеров у любого тела три, то возможны три варианта, представленные на рис. 13.1.

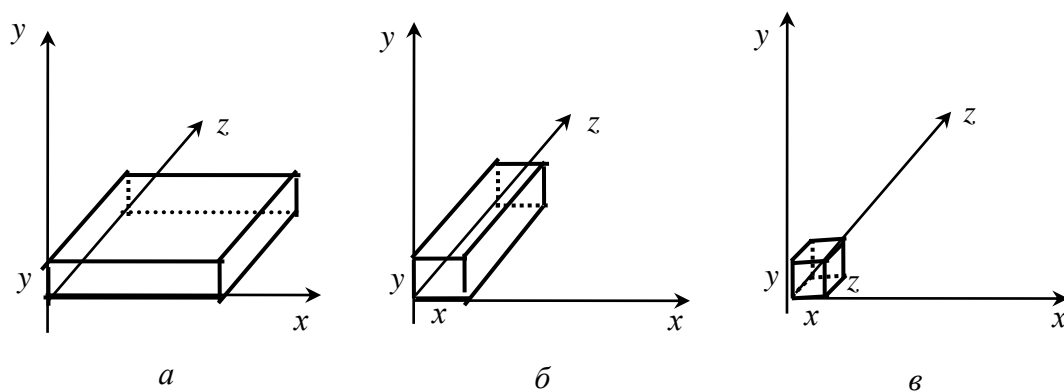


Рис. 13.1. Общий вид структурных элементов различных дисперсных систем в соответствии с числом линейных размеров, определяющих дисперсность:

- a* – один (y) из трех размеров входит в интервал (пленки, мембраны);
- б* – два (x, y) из трех размеров входят в интервал (нити, волокна, капилляры, поры);
- в* – три (x, y, z) из трех размеров входят в интервал (твердые частицы, капли, пузырьки)

Коллоидная химия – это наука о коллоидном, т. е. дисперсном состоянии вещества. **Коллоидная химия изучает дисперсные системы и поверхностные явления, протекающие на границе раздела фаз в этих системах. Коллоидная химия изучает также физико-химические свойства ВМС и их растворов (так как растворы ВМС имеют много общего с дисперсными системами).**

Основываясь на тех объектах и задачах, которые изучает коллоидная химия, было сформулировано и новое название этого предмета. В последнее время во многих учебных заведениях курс «Коллоидная химия» носит название «Поверхностные явления и дисперсные системы».

Можно утверждать, что любое тело, независимо от размера, ограничено поверхностью, и на ней могут протекать различные явления, которые называются поверхностными. Но чем выше раздробленность тела, тем больше площадь его поверхности и тем бóльшая доля веще-

ства находится в коллоидном состоянии. Это значит, что *в дисперсных системах значительная доля всей массы и энергии системы сосредоточена в межфазных поверхностных слоях*. В таких системах поверхностные явления имеют особый характер, проявляются более интенсивно и играют определяющую роль в поведении системы.

§ 2. Общие признаки объектов коллоидной химии

Объектами изучения коллоидной химии являются дисперсные системы.

Дисперсная система – это система, состоящая из двух (или более) фаз, причем одна из фаз раздроблена (она называется «дисперсная фаза») и распределена в окружающей ее непрерывной другой фазе («дисперсионной среде») (см. рис. 13.2).

В качестве дисперсной фазы помимо частиц или капель могут выступать нити, волокна, пленки, поры, капилляры. Все они имеют один или несколько размеров, определяющих дисперсность системы.

В 30-х гг. XX в. основоположник отечественной коллоидной химии Н. П. Песков выделил два основных признака, присущих всем объектам коллоидной химии – **гетерогенность** и **дисперсность** [10].

Гетерогенность означает многофазность. Это *качественный* признак. Гетерогенность является причиной наличия межфазной поверхности.

Дисперсность означает раздробленность одной из фаз. Это *количественный* признак. Дисперсность обуславливает величину площади межфазной поверхности. Значит, чем выше дисперсность, тем больше площадь поверхности раздела фаз.

Гетерогенность – это универсальный и обязательный признак, определяющий принадлежность объекта к данной науке. Если есть гетерогенность, то есть и дисперсность. Напротив, наличие только дисперсности не может однозначно определить принадлежность объекта к дисперсным системам (к объектам коллоидной химии).

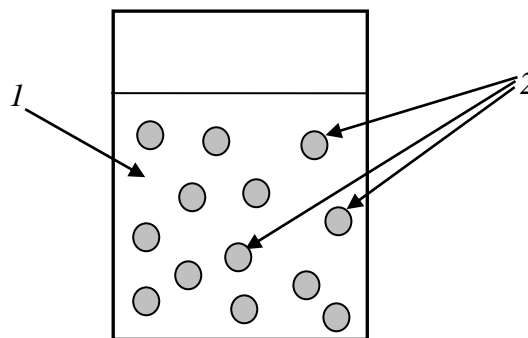


Рис. 13.2. Схематическое изображение дисперсной системы:

1 – дисперсионная среда (сплошная фаза); 2 – дисперсная фаза (раздробленная фаза)

Например, истинные растворы – это тоже дисперсия, но молекул растворенного вещества в растворителе, при этом истинный раствор, как известно, система однофазная, т. е. негетерогенная.

§ 3. Количественные характеристики дисперсных систем

Для количественной характеристики раздробленности дисперсных систем (ДС) принято использовать понятия *дисперсность* и *удельная поверхность* [10–13].

Дисперсность (D) – это величина, обратная линейному размеру вдоль оси измельчения:

$$D = \frac{1}{a} \text{ (м}^{-1}\text{)},$$

где a – так называемый характеристический размер. Например, дисперсность пленок определяется их толщиной, нитей – диаметром сечения.

Для сферических частиц величина a численно равна диаметру частиц d . Для частиц неправильной формы a – это усредненный диаметр, т. е. $a = \bar{d}$ (рис. 13.3).

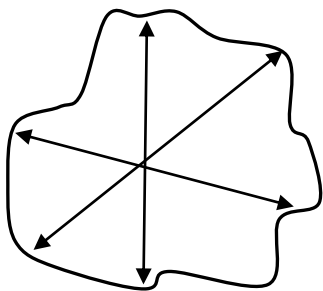


Рис. 13.3. Схематичная иллюстрация определения усредненного диаметра частицы неправильной формы

Чем меньше размеры частиц, капелек, пор или толщина пленок, нитей и т. п., тем выше дисперсность этих систем.

Если размер, определяющий дисперсность, у всех частиц одинаков, то систему называют *монодисперсной*. Если в системе присутствуют частицы разных размеров, то система является *полидисперсной*.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) – это площадь, которую имеет единица объема или единица массы дисперсной фазы (ДФ). Величину $S_{уд}$ можно рассчитать из соотношений:

$$S_{уд} = \frac{S_{ДФ}}{V_{ДФ}} \left(\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \text{м}^{-1} \right) \quad (13.1)$$

или

$$S_{уд} = \frac{S_{ДФ}}{m_{ДФ}} \left(\frac{\text{м}^2}{\text{г}}, \frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right), \quad (13.2)$$

где $S_{\text{ДФ}}$ – общая площадь всех частиц ДФ;

$V_{\text{ДФ}}$ – общий объем всех частиц ДФ;

$m_{\text{ДФ}}$ – масса всех частиц ДФ.

Если обозначить за N общее число частиц ДФ, а за $S_{\text{част}}$, $V_{\text{част}}$ и $m_{\text{част}}$ соответственно площадь, объем и массу одной частицы, то можно записать: $S_{\text{ДФ}} = S_{\text{част}}N$, $V_{\text{ДФ}} = V_{\text{част}}N$, $m_{\text{ДФ}} = m_{\text{част}}N$. При подстановке указанных величин в уравнение (13.1) и (13.2) получим:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{част}}}{V_{\text{част}}}; \quad (13.3)$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{част}}}{m_{\text{част}}}. \quad (13.4)$$

Рассмотрим выражения для вычисления $S_{\text{уд}}$ для систем с различной формой частиц. Например, для систем с кубической формой частиц имеем: $S_{\text{част}} = 6l^2$, $V_{\text{част}} = l^3$, а $m_{\text{част}} = \rho V_{\text{част}}$ или $m_{\text{част}} = \rho l^3$, поэтому формулы (13.3) и (13.4) примут соответственно вид:

$$S_{\text{уд}} = 6 / l \text{ (м}^{-1}\text{)}; \quad (13.5)$$

$$S_{\text{уд}} = 6 / \rho l \text{ (м}^2\text{/кг)}, \quad (13.6)$$

где l – ребро кубика;

ρ – плотность вещества дисперсной фазы.

Для систем со сферической формой частиц или близкой к ней форме получим: $S_{\text{част}} = 4\pi r^2$, $V_{\text{част}} = (4/3)\pi r^3$, а $m_{\text{част}} = \rho(4/3)\pi r^3$. Поэтому уравнения (13.3) и (13.4) для таких систем будут иметь вид:

$$S_{\text{уд}} = 3 / r = 6 / d \text{ (м}^{-1}\text{)}; \quad (13.7)$$

$$S_{\text{уд}} = 3 / \rho r = 6 / \rho d \text{ (м}^2\text{/кг)}, \quad (13.8)$$

где r и d – радиус и диаметр частиц фазы.

Как видно из приведенных формул, *чем меньше размеры частиц, т. е. чем выше дисперсность, тем больше удельная поверхность $S_{\text{уд}}$.*

С увеличением дисперсности D и удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ в дисперсных системах появляются новые качественные признаки («количество переходит в качество»): увеличивается реакционная способность вещества, растет его растворимость, изменяются оптические свойства систем (отражение может переходить в рассеяние), изменяется окраска и др.

Например, всем известно, что сахарная пудра слаще сахара. Известно также, что поджечь кусок сахара даже в пламени горелки не так-то просто; в то же время достаточно небольшой искры, чтобы взвешенная в воздухе сахарная пыль загорелась и произошел взрыв. При горении 1 г сахара, распыленного в 3,7 дм³ воздуха, температура поднимается до 4300°C, а давление может превысить 20 атм.

§ 4. Качественные особенности всех дисперсных систем

Дисперсные системы характеризуются целым рядом отличительных свойств [10, 11]. Среди них:

- *высокая удельная поверхность*. Это обуславливает большую площадь поверхности раздела фаз;

- *наличие избыточной поверхностной энергии* (свободная энергия Гиббса). Эта энергия появляется при образовании дисперсной системы, т. е. в процессах появления поверхности (площади) раздела фаз (процессы конденсации) либо увеличения уже имеющейся площади (в результате работы диспергирования);

- *наличие кривизны поверхности* у частиц дисперсных систем. Системы с одинаковой площадью, но разной кривизной поверхности энергетически неравноценны: поверхностные явления протекают по-разному на ровной и на искривленной поверхности;

- *способность к структурообразованию*. В соответствии с теорией Опарина считается, что в процессе возникновения жизни на Земле одним из важнейших его этапов являлся этап молекулярной агрегации (мицеллообразования).

§ 5. Основные типы классификации дисперсных систем

Многообразие ДС обусловлено различиями, которые существуют, например, в природе фаз, образующих ДС, в размерах частиц или пор, в интенсивности взаимодействия между частицами фазы, а также частиц со средой, и некоторые другие. Поэтому классификация ДС осуществляется по одному из перечисленных выше признаков [10, 11, 13].

I. Классификация по интенсивности взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Все ДС делятся на *свободнодисперсные* и *связнодисперсные*.

Свободнодисперсные – это системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой никакими связями и могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. Характер этого движения зависит от размера частиц, т. е. дисперсности системы. Например, в высокодисперсных или ультрамикроретерогенных системах (золях) частицы участвуют в тепловом движении, а в микро- и грубодисперсных системах частицы оседают под действием силы тяжести (суспензии, пасты). Как и все жидкости, свободнодисперсные системы обладают текучестью, а их вязкость определяется вязкостью дисперси-

онной среды. Примером свобододисперсных систем являются лиозолы, аэрозоли, разбавленные суспензии, эмульсии и некоторые другие.

Связнодисперсные – это системы, в которых частицы дисперсной фазы взаимодействуют между собой или за счет молекулярных сил (гели), или за счет химических связей (твердые пористые тела). В результате частицы оказываются как бы связанными в сетки или каркасы. Некоторые связнодисперсные системы могут течь под действием нагрузки, что сближает их с жидкостью (например, оползни в природе), и могут оказывать сопротивление сдвигу, что характерно для твердых тел.

Если частицы твердой дисперсной фазы, взаимодействуя между собой, образуют сплошную твердую фазу, то первая становится дисперсионной средой, в которой существуют поры, заполненные газом или жидкостью. Дисперсность такой системы определяется размерами пор.

К связнодисперсным системам относятся гели и студни, концентрированные эмульсии и пены, капиллярно-пористые тела, некоторые твердые растворы.

II. Классификация по размерам частиц (пор). Для свободно- и связнодисперсных систем классификация по размерам имеет свои особенности.

В частности, для свобододисперсных систем следует говорить *о размерах частиц* (рис. 13.4).

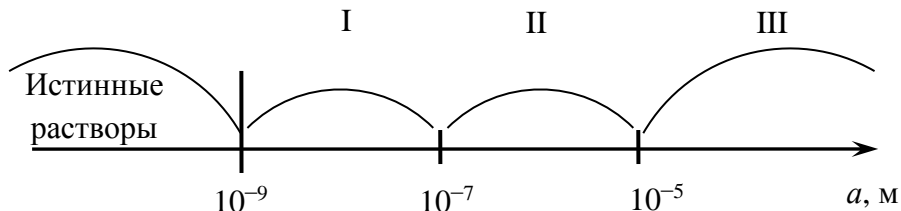


Рис. 13.4. Интервалы значений характеристических размеров трех типов ДС (a – характеристический размер)

По этому признаку все ДС условно делятся на три типа:

I область – *высокодисперсные или ультрамикроретерогенные*, имеющие размеры частиц 10^{-9} – 10^{-7} м. Эти системы называют также *золями* или *коллоидными растворами* (от немецкого «sole», т. е. раствор), а также «наносистемами», что, и это очевидно, определяется величиной порядка степени;

II область – *микроретерогенные* системы с размерами частиц 10^{-7} – 10^{-5} м;

III область – *грубодисперсные* системы, размеры частиц которых превышают 10^{-5} м.

В соответствии с размерами частиц для свободнодисперсных систем можно выделить три диапазона дисперсности: **высокодисперсные** ($D = 10^7 - 10^9 \text{ м}^{-1}$), **среднедисперсные** ($D = 10^7 - 10^5 \text{ м}^{-1}$) и **грубодисперсные** ($D < 10^5 \text{ м}^{-1}$) системы.

Свойства ДС очень сильно зависят от дисперсности системы. Например, в грубодисперсных и некоторых микрогетерогенных системах частицы видны в обычный микроскоп (а часто и невооруженным глазом), задерживаются бумажными фильтрами, оседают под действием сил тяжести. Эти системы отражают свет в жидких средах (например, частицы суспензий). В высокодисперсных системах (золях) частицы можно увидеть только в ультрамикроскопе, они проходят через обычные бумажные фильтры, включаются в тепловое движение. Высокодисперсные системы рассеивают свет. Отметим, что и характер протекания поверхностных явлений в ДС определяется степенью их дисперсности.

Установлено, что многие свойства – интенсивность окраски, рассеяние, действие лекарственных препаратов, твердость сплавов, вкусовые качества продуктов, действие наполнителей и т. д. – проявляются максимально в ДС с наноразмерами частиц. Примером наносистем являются нанотрубки, цилиндрические мицеллы ПАВ, черные пленки, микроэмульсии и др.

Для связнодисперсных систем применяют классификацию *по размерам пор*. В соответствии с размерами пор выделяют системы:

- *микропористые*, с размерами пор до 2 нм;
- *переходнопористые*, с размерами пор в интервале 2–200 нм;
- *макропористые*, размеры пор которых превышают 200 нм.

Обычно указанные пределы приближенны, так как пористые тела, как правило, полидисперсны, т. е. имеют поры разных размеров, а часто и формы. Поэтому указанные цифры относятся к максимальной доле пор (определяется из кривой распределения пор по радиусам).

Для систем, где фаза и среда являются твердыми веществами (системы типа т / т), частицы фазы состоят, как правило, из слипшихся частичек, и дисперсность таких систем определить сложно. Это сплавы, цветные стекла и т. п. Например, стекла представляют собой твердые золи, содержащие в зависимости от цвета частицы (ионы) золота (рубиновое стекло), кадмия (синее стекло) и т. д.

III. Классификация ДС по агрегатному состоянию фазы и среды. Классификация по агрегатному состоянию позволяет указать агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды в виде дроби «дисперсная фаза/дисперсионная среда» [10, 11, 13]. Возможны

всего девять комбинаций фазы в среде с учетом трех агрегатных состояний вещества (см. табл. 13.1).

Таблица 13.1

Классификация ДС по агрегатному состоянию фазы и среды

Тип системы: фаза / среда	Название системы		Примеры систем
	Ультрамикро-гетерогенные или высокодисперсные (10^{-9} – 10^{-7} м)	Микрогетерогенные (10^{-7} – 10^{-5} м) и грубодисперсные ($>10^{-5}$ м)	
т / т	Твердые золи	Твердые гетерогенные системы, твердые тела	Бетон, асфальт, композиционные материалы, минералы, драгоценные камни
ж / т		Капиллярные системы	Влажные почвы, грунты, растения, жемчуг, мясо, рыба
г / т		Пористые тела, твердые пены	Пенопласт, пористый шоколад, ткани, древесина, бумага, сухари, пемза
т / ж	Лиозоли	Суспензии, пасты	Волокнистая суспензия, известковая суспензия, зубная паста, сточные воды
ж / ж		Эмульсии	Косметический крем, молоко, сметана, нефть, биомембраны, сливочное масло
г / ж		Газовые эмульсии, пены	Газированная вода, мыльная пена, противопожарная пена
т / г	Аэрозоли	Аэрозоли, порошки	Пыльный воздух, дым, мука, крупа
ж / г		Аэрозоли	Туман, дезодорант, кучевые облака
г / г	Система не является гетерогенной (исключение – верхние слои атмосферы)		

Напомним, что обязательным признаком всех дисперсных систем является их гетерогенность или, другими словами, нерастворимость (ограниченная растворимость) вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде. В этой связи очевидно, что системы г / г не должны

фигурировать в классификации вследствие неограниченной взаимной растворимости газов. Однако следует иметь в виду, что при определенных давлениях и температуре в верхних слоях атмосферы возможны флуктуации газовой плотности, и поэтому можно обнаружить признаки гетерогенности. Например, там возможно образование ассоциатов типа $M \cdot nH_2O$, где M могут быть O_2 , N_2 , CH_4 , H_2S и другие газы.

IV. Классификация по интенсивности взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Данная классификация относится к системам с жидкой дисперсионной средой. В соответствии с этой классификацией все системы делятся на *лиофильные* (в переводе с греческого «лио» – растворяю, «филио» – люблю) и *лиофобные* («фобос» – страх), т. е. дословно любящие растворение (растворитель) и боящиеся растворения (растворителя).

Во всех ДС между веществом дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды происходит взаимодействие за счет молекулярных сил на границе раздела фаз. Но интенсивность этого взаимодействия различна. Чем больше различаются по природе контактирующие фазы, тем слабее взаимодействие и тем больше нескомпенсированность молекулярных связей у молекул на поверхности частиц фазы.

В общем случае под взаимодействием фаз (раздробленной и сплошной) дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации) частиц, образование на их поверхности адсорбционно-сольватных оболочек из молекул или ионов дисперсионной среды.

Для лиофильных систем характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы с молекулами среды. В результате на поверхности частиц фазы образуются сольватные оболочки или адсорбционно-сольватные слои из молекул или ионов среды. Такое взаимодействие приводит к резкому снижению поверхностной энергии Гиббса G на границе раздела фаз «частица – среда» и способствует термодинамической устойчивости (стабильности) данной ДС.

Лиофильные ДС образуются самопроизвольно, поскольку процесс их образования сопровождается уменьшением энергии ($\Delta G_{обр} < 0$). Рассмотрим термодинамику процесса образования лиофильных ДС.

Величина $\Delta G_{обр}$ любой дисперсной системы включает две составляющие: ΔG_1 и ΔG_2 . Величина ΔG_1 – это энергия, которую система приобретает в процессе увеличения площади поверхности или образования новой поверхности. Первое происходит в процессе диспергирования частиц фазы до более мелких, а второе имеет место в процессах конденсации, т. е. появления частиц новой фазы. В обратимо протекающих процессах величина $\Delta G_1 = \sigma \Delta S_{пов}$ (вспомним, что в этих процес-

сах $\Delta G = -A'$, а полезная работа в нашем случае – это работа по образованию новой поверхности: $A' = A_{\text{обр}} = \sigma \Delta S_{\text{пов}}$). Очевидно, что $\Delta G_1 > 0$.

Вторая составляющая, т. е. величина ΔG_2 , – это убыль энергии, которая происходит в результате взаимодействия образовавшихся частиц фазы со средой. В соответствии с известным соотношением можно записать:

$$\Delta G_2 = \Delta H_{\text{сольв}} - T\Delta S.$$

Следовательно, знак ΔG_2 определяется величиной теплового эффекта процесса сольватации частиц $\Delta H_{\text{сольв}}$ и величиной изменения энтропии ΔS в процессе распределения частиц по всему объему дисперсионной среды (например, в процессе включения частиц в тепловое движение, которое мы наблюдаем в лиозолях). Отметим, что при сольватации теплота выделяется ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$), а величина энтропии из-за участия частиц в тепловом движении увеличивается ($\Delta S > 0$). Очевидно, что величина ΔG_2 в таком случае должна быть отрицательной.

Для лиофильных систем возрастание энергии Гиббса, происходящее при увеличении площади поверхности ΔG_1 , полностью компенсируется убылью энергии Гиббса ΔG_2 в результате взаимодействия частиц фазы со средой. Это значит, что для лиофильных систем величина $|\Delta G_1| < |\Delta G_2|$, поэтому общая величина $\Delta G_{\text{обр}} < 0$.

Лиофильные системы термодинамически устойчивы как относительно агрегации частиц, так и относительно дальнейшего диспергирования до молекулярных размеров, и поэтому данные системы не требуют стабилизаторов.

К лиофильным ДС относятся мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, критические эмульсии, суспензии глины, высокодисперсные золи парафина в углеродах, некоторые растворы ВМС.

Лиофобные ДС характеризуются очень слабым взаимодействием частиц со средой. Для образования этих систем требуются затраты энергии извне: либо внешняя механическая работа (встряхивание, перемешивание, дробление и т. п.), либо энергия других процессов (например, химической реакции). Но для лиофобных систем прирост энергии при диспергировании (или конденсации), т. е. величина ΔG_1 , не компенсируется ее уменьшением при взаимодействии частиц со средой (это взаимодействие очень мало), т. е. величиной ΔG_2 . Поэтому процесс образования лиофобных ДС не является самопроизвольным, так как $\Delta G_{\text{обр}} > 0$.

Это значит, что лиофобные ДС термодинамически неустойчивы и склонны к самопроизвольному разрушению: слипанию частиц, капель (коагуляции, коалесценции) или структурообразованию.

Устойчивости лиофобных ДС достигают введением стабилизаторов уже на стадии их получения. Стабилизаторы, адсорбируясь на поверхности частиц фазы, образуют адсорбционно-сольватные оболочки или слои, благодаря которым усиливается интенсивность взаимодействия со средой и обеспечиваются различные факторы устойчивости (в зависимости от состава и строения этих оболочек – см. § 56).

Существует некое критическое значение величины поверхностного натяжения $\sigma_{\text{крит}}$, которое позволяет определить тип ДС. Эта величина может быть рассчитана по уравнению Ребиндера – Щукина:

$$\sigma_{\text{крит}} = \frac{\beta kT}{d^2},$$

где β – коэффициент, учитывающий форму частиц;

k – константа Больцмана;

d – линейный размер частиц фазы.

Так, согласно критерию Ребиндера – Щукина самопроизвольное отщепление частиц коллоидных размеров от макрофазы возможно, если $\sigma_{\text{частица} - \text{среда}} \leq \sigma_{\text{крит}}$. В общем случае это означает, что при достижении критического значения $\sigma_{\text{крит}}$ дисперсная система становится лиофильной. Если же в данной системе $\sigma_{\text{частица} - \text{среда}} > \sigma_{\text{крит}}$, то такая система является лиофобной и требует стабилизаторов.

Основные отличительные свойства лиофильных и лиофобных систем приведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2

Сравнительные характеристики лиофильных и лиофобных дисперсных систем

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость (устойчивость к коагуляции, коалесценции)	Взаимодействие между фазами	Представители
Леофобные	Образование принудительное, за счет внешних источников энергии	Термодинамически (агрегативно) неустойчивы, склонны к коагуляции, коалесценции	Слабое	Леозоли, суспензии, эмульсии
Леофильные	Образование самопроизвольное	Термодинамически (агрегативно) устойчивы как относительно агрегации частиц, так и относительно дальнейшего диспергирования до молекул	Сильное	Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, критические эмульсии, растворы некоторых ВМС

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Тема: ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Одним из основных разделов коллоидной химии является раздел, посвященный изучению поверхностных явлений. **Поверхностные явления (ПЯ) – это процессы, протекающие самопроизвольно на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое в результате взаимодействия граничащих фаз** (имеющих, как правило, различный химический состав, строение, свойства).

Очевидно, что чем больше площадь поверхности раздела фаз, тем больше вклад поверхностных явлений в общую энергетику процессов, происходящих в гетерогенной системе.

Где же протекают поверхностные явления и что такое поверхностный слой?

§ 6. Понятие и свойства поверхностного слоя

В любой гетерогенной системе между двумя граничащими фазами существует область, свойства которой отличаются от свойств граничащих фаз. Эту область называют **поверхностным слоем** или **межфазной поверхностью** [10]. Межфазная поверхность в отличие от геометрической поверхности имеет толщину. **За толщину поверхностного слоя принимают расстояние по обе стороны от границы раздела фаз, за пределами которого свойства слоя перестают отличаться от свойств объемной фазы.** Толщина этого слоя составляет один или несколько молекулярных размеров (диаметров). При этом практически вся поверхностная энергия сосредоточена в нем. Считается, что именно в поверхностном слое происходит плавное изменение свойств при переходе от одной фазы к другой.

Следует различать смысл понятия «поверхность» в геометрии и в коллоидной химии. В геометрии «поверхность» имеет площадь, но не имеет толщины. Это общая часть двух смежных областей пространства. В коллоидной химии понятие «поверхность» (поверхность раздела фаз или поверхностный слой) – это граничная область между фазами, конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой.

Для описания термодинамических свойств поверхностного слоя используют два метода: *метод избыточных величин Гиббса* и *метод «слоя конечной толщины»*. Рассмотрим принцип метода Гиббса.

Теория Гиббса рассматривает поверхностный слой вещества как самостоятельную фазу. Следовательно, ее термодинамические параметры будут отличаться от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества. Например, структура поверхности жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме и т. п.

Этот неоднородный по свойствам поверхностный слой Д. Гиббс назвал *поверхностью разрыва*. Чтобы не определять границы поверхностного слоя (или поверхности разрыва), Гиббс вводит понятие «разделяющая поверхность», которая не имеет объема или толщины (рис. 14.1).

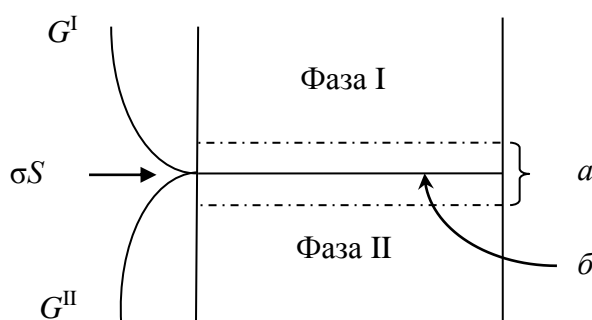


Рис. 14.1. Иллюстрация представлений Д. Гиббса о поверхностном слое (а) и разделяющей поверхности (б)

Гиббс предлагает относить все изменения термодинамических параметров в слое в сравнении с параметрами объемной фазы именно к разделяющей поверхности. При таком подходе поверхность характеризуется *избыточными термодинамическими параметрами*, непосредственно отражающими проявление поверхностной энергии.

Суть метода избыточных величин Гиббса состоит в том, что объемные фазы считаются однородными по свойствам вплоть до разделяющей поверхности, и общая энергия Гиббса такой двухфазной системы будет равна сумме энергий двух граничащих фаз G^I и G^{II} и поверхностной энергии σS , которая является избыточной:

$$G = G^I + G^{II} + \sigma S.$$

Достоинство метода Гиббса состоит в том, что он позволяет применять к избыткам термодинамических функций такие же соотношения, что и для объемных фаз, не привлекая модельных представлений о молекулярном строении поверхностного слоя и конкретных значениях его толщины.

Например, для избыточной внутренней энергии поверхности раздела фаз можно записать:

$$U^s = T^s + FS^s, \quad (14.1)$$

для избыточной энтальпии:

$$H^s = G^s + TS^s, \quad (14.2)$$

для избыточной энтропии:

$$S^s = \frac{q^s}{T}, \quad (14.3)$$

где q^s – это теплота образования единицы новой поверхности в обратном процессе. Отметим, что верхний индекс s во всех формулах означает отнесение данной величины к единице площади поверхности.

Метод слоя конечной толщины разработан голландскими физико-химиками. В нем оперируют не избыточными, а полными значениями энергии, энтропии, массы и других функций в объеме поверхностного слоя, поэтому все величины приобретают более ясный физический смысл. Однако этот метод требует знания толщины поверхностного слоя и использует довольно сложные математические уравнения, так как термодинамические параметры изменяются по толщине слоя нелинейно.

§ 7. Свойства поверхности жидких и твердых тел. Поверхностное натяжение

Особенностью многих дисперсных систем является то, что значительная доля молекул вещества дисперсной фазы находится в поверхностном слое. При этом состояние вещества в поверхностном слое отличается от его состояния в объеме фазы. Причина этого – в различии состава и строения контактирующих фаз, что обуславливает и различное молекулярное взаимодействие между ними [11, 13, 14].

Рассмотрим, например, состояние молекулы чистой жидкости в объеме и на поверхности раздела жидкости с газовой фазой (граница ж – г) (рис. 14.2).

Силы взаимодействия молекулы в объеме с соседними молекулами равноценны и скомпенсированы. Поэтому для внутренних молекул равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю. Для молекулы на поверхности взаимодействие происходит

с молекулами двух фаз, и оно неравноценно, т. е. возникает равнодействующая сила. Равнодействующая сила будет всегда направлена в сторону той фазы, где взаимодействие выше. Например, на границе ж – г эта равнодействующая направлена внутрь жидкой фазы перпендикулярно поверхности.

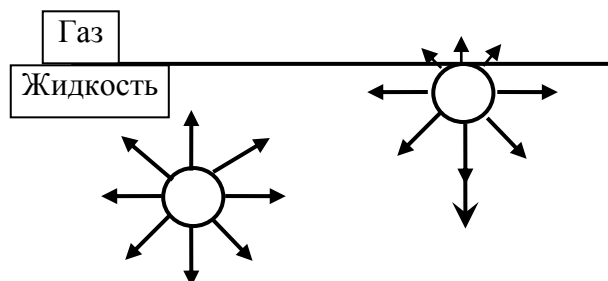


Рис. 14.2. Иллюстрация сил межмолекулярного взаимодействия между молекулами жидкости внутри и на границе раздела фаз ж – г

Чем более резко отличаются по природе граничащие фазы, тем больше нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия на поверхности и больше равнодействующая сила.

Под влиянием таких нескомпенсированных сил или ненасыщенного силового поля находятся **все** молекулы поверхностного слоя. Эта нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия приводит к появлению избыточной поверхностной энергии G (или F).

Следовательно, важнейшее свойство поверхностного слоя состоит в том, что находящиеся в нем молекулы обладают избыточной энергией Гиббса по сравнению с молекулами внутренней части той же фазы. *Количественной характеристикой этой избыточной поверхностной энергии является поверхностное натяжение σ* [13, 14]

Величина поверхностного натяжения σ – это избыточная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = \frac{G}{S} \text{ (Дж/м}^2\text{)}, \quad (14.4)$$

или σ – это **удельная избыточная поверхностная энергия:**

$$\sigma = G^s \text{ (если } S = 1 \text{ м}^2\text{)}. \quad (14.5)$$

Так как поверхностное натяжение относится к характеристикам конденсированных систем, то без больших погрешностей можно пользоваться и энергией Гельмгольца F^s .

Уравнения (14.4) или (14.5) дают *энергетическое определение* поверхностного натяжения. Из уравнения (14.4) следует, что вся поверхностная энергия диспергированной фазы зависит от величины площади межфазной поверхности, т. е. может быть рассчитана по формуле

$$G = \sigma s \text{ (Дж)}. \quad (14.6)$$

Равнодействующая сила приводит к тому, что молекулы с поверхности стремятся уйти («втянуться») вглубь фазы. В результате возникает сила, «стягивающая» поверхность или стремящаяся сократить ее площадь. Отсюда следует *силовое определение* поверхностного натяжения: **поверхностное натяжение – это сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз, и направленная по касательной к поверхности перпендикулярно к контуру** [10]:

$$\sigma = \frac{f}{l} \text{ (Н/м)}. \quad (14.7)$$

Проиллюстрируем это определение поверхностного натяжения (рис. 14.3).

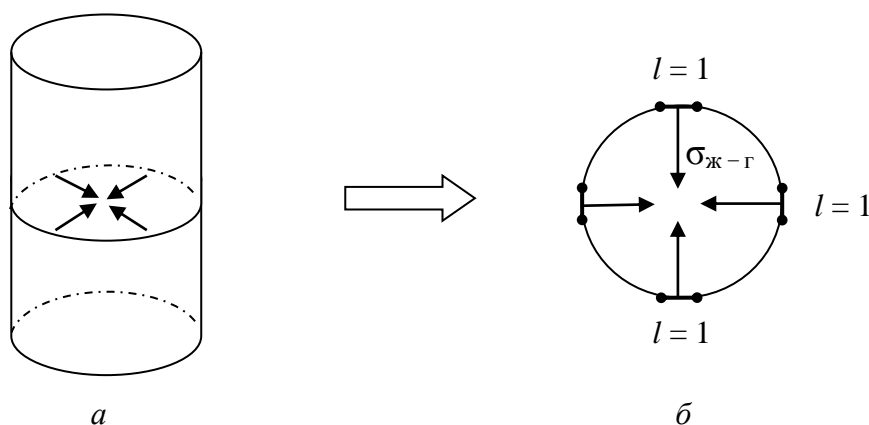


Рис. 14.3. Иллюстрация силового определения поверхностного натяжения жидкости:
а – общий вид жидкости в стакане; б – вид сверху

Например, для жидкости в стакане (а) вид сверху (б) можно представить как окружность. Причем в каждую точку ее периметра (контур, ограничивающего поверхность) действует сила, равная по определению поверхностному натяжению. Эта сила стремится сократить поверхность и в случае жидкости, например, делает ее гладкой. Итак, $f = \sigma$, если $l = 1$ м. Очевидно, что размерность «Н/м» (см. формулу (14.7)) легко преобразуется в «Дж/м²» (Дж = Н · м) и наоборот.

Рассмотрим *определение σ как работы*. Известно, что при диспергировании вещества фазы часть молекул из объема переходит в поверхностный слой. Это значит, что в процессе диспергирования надо совершить работу, направленную на разрыв межмолекулярных связей, удерживающих молекулы в объеме (преодоление сил когезии). В обратимом изобарно-изотермическом процессе работа, совершаемая над системой, идет на увеличение ее энергии Гиббса G :

$$-A' = \Delta G \text{ или } -\delta A' = dG. \quad (14.8)$$

Понятно, что чем прочнее молекулярные силы, тем больше работа и сообщаемая системе энергия.

Вспомним, что полная поверхностная энергия диспергированного вещества (вещества дисперсной фазы) равна $G = \sigma S$ (см. уравнение (14.6)). Поэтому при бесконечно малом изменении площади поверхности на dS происходит и бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса на величину

$$dG = \sigma dS. \quad (14.9)$$

Очевидно, что выражение (14.9) справедливо при условии, что $\sigma = \text{const}$. Но вернемся к работе диспергирования. Итак, если эта работа осуществляется термодинамически обратимо в изобарно-изотермических условиях, то, учитывая формулу (14.9), можно переписать:

$$\delta A' = -\sigma dS, \quad (14.10)$$

или в интегральном виде

$$A' = -\sigma \Delta S. \quad (14.11)$$

Уравнения (14.10) или (14.11) позволяют вычислить работу по образованию новой поверхности в термодинамически обратимом процессе. Знак « \leftarrow » означает, что работа совершается над системой, т. е. $A' < 0$.

Из приведенных уравнений следует, что если $\Delta S = 1 \text{ м}^2$, то $A' = \sigma$.

Следовательно, **σ – это работа, которую нужно совершить над системой в термодинамически обратимом процессе для образования единицы новой поверхности.**

Определение σ как работы позволяет объяснить тот факт, что поверхностное натяжение твердого тела выше, чем жидкости, а поверхностное натяжение полярной жидкости больше, чем неполярной.

Определения σ как удельной поверхностной энергии и работы были даны еще в конце XIX в. В отличие от легкоподвижных границ ж – г и ж₁ – ж₂ образование новой поверхности твердого тела является процессом **необратимым**. Поэтому вышеприведенная трактовка σ как работы в отношении твердого тела некорректна.

Термодинамическое определение σ вытекает из объединенного уравнения I и II законов термодинамики. Вспомним, что I и II законы можно записать соответственно в дифференциальном виде:

$$dU = \delta Q - \sum \delta A \text{ и } \delta Q = TdS.$$

Так, для дисперсных систем с учетом основных видов энергии и работы можно записать объединенное уравнение I и II законов термодинамики:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dS_{\text{пов}} + \phi dq + \sum \mu_i dn_i, \quad (14.12)$$

где TdS – теплота в обратимом процессе (тепловая энергия);

PdV – работа расширения или сжатия газа (механическая энергия);

$\sigma dS_{\text{пов}}$ – работа по образованию новой поверхности (поверхностная энергия);

ϕdq – работа по переносу заряда (электрическая энергия);

$\sum \mu_i dn_i$ – изменение энергии в результате химической реакции (химическая энергия).

Знаки «+» перед соответствующими видами работы появились из-за того, что эти виды работы совершаются над системой, т. е. имеют отрицательный знак. Уравнение (14.12) выражает приращение внутренней энергии системы через алгебраическую сумму приращений других видов энергии (работы).

Очевидно, что для любого термодинамического потенциала можно записать уравнение, аналогичное уравнению (14.12). Например, для приращения энергии Гиббса дисперсной системы можно записать:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dS_{\text{пов}} + \phi dq + \sum \mu_i dn_i. \quad (14.13)$$

Приняв в выражении (14.13) постоянство соответствующих параметров, получим

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dS_{\text{пов}}} \right)_{P, T, q, n_i}. \quad (14.14)$$

Следовательно, величина поверхностного натяжения численно равна изменению энергии Гиббса при изменении площади поверхности на единицу при постоянстве давления, температуры, величины переносимого заряда и числа молей каждого из компонентов системы (ее состава).

В общем случае, σ – это частная производная любого термодинамического потенциала по площади поверхности раздела фаз при постоянстве соответствующих параметров [10].

Заметим, что данное определение σ аналогично определению химического потенциала открытой многокомпонентной системы μ_i . Только σ характеризует межфазную поверхность, а μ_i – i -й компонент системы.

Объединенное уравнение I и II законов (14.12) позволяет выделить возможные процессы взаимного превращения поверхностной энергии $\sigma dS_{\text{пов}}$ в другие виды энергии – во внутреннюю (1), в тепловую (2), в механическую (3), в электрическую (4), в химическую (5) энергию (или наоборот):

$$dU = TdS - PdV + \boxed{\sigma dS_{\text{пов}}} + \varphi dq + \sum \mu_i dn_i$$

Каждый из возможных вариантов взаимного превращения поверхностной энергии сопровождается и обуславливает протекание определенного типа поверхностных явлений: адгезию, адсорбцию, смачивание, электрокинетические явления и т. д.

Тема: АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 8. Причины проявления поверхностных явлений: термодинамическое обоснование

Существование поверхностных явлений обусловлено особым энергетическим состоянием молекул в поверхностном слое.

В гетерогенных недиспергированных системах поверхность раздела, приходящаяся на единицу объема или единицу массы той или иной фазы, невелика, и величиной избыточной поверхностной энергии в величине общей энергии системы можно пренебречь. С увеличением дисперсности эта площадь резко возрастает, а следовательно, возрастает и величина поверхностной энергии, которая определяет термодинамическую неустойчивость системы.

Стремление любой ДС к уменьшению избыточной поверхностной энергии G является основной причиной самопроизвольного протекания всех поверхностных явлений.

Итак, все поверхностные явления протекают самопроизвольно, так как в процессе их протекания энергия уменьшается, т. е. $\Delta G < 0$.

Рассмотрим, какими способами может происходить это уменьшение. Учитывая, что вся поверхностная энергия G чистого диспергированного вещества равна σS , то ее изменение может быть обусловлено изменением каждого из параметров:

$$dG = \sigma dS + S d\sigma. \quad (15.1)$$

Из выражения (15.1) следует, что существуют два основных способа уменьшения G .

1. При отсутствии условий, приводящих к уменьшению поверхностного натяжения ($\sigma = \text{const}$), система будет *стремиться к уменьшению площади поверхности раздела фаз* ($S \rightarrow \min$). Это значит, что если невозможно повлиять на величину σ (например, уменьшить ее путем введения стабилизаторов), то единственным способом уменьшения поверхностной энергии G будет самопроизвольное уменьшение межфазной поверхности S .

Процессами, приводящими к уменьшению поверхности раздела фаз в дисперсных системах, являются самопроизвольное укрупнение (слипание) частиц дисперсной фазы, т. е. коагуляция, слияние жидких капель (коалесценция), процессы изотермической перегонки (исчезновение мелких частиц и рост крупных).

Например, капля жидкости в вакууме самопроизвольно принимает форму сферы, имеющей, как известно, минимальную площадь ($S_{\text{пов}} = \min$).

2. Система будет стремиться *уменьшить величину поверхностного натяжения* ($\sigma \rightarrow \min$), при этом площадь или размеры частиц смогут оставаться постоянными ($S = \text{const}$).

Уменьшение поверхностного натяжения является движущей силой самопроизвольного протекания процессов адсорбции (например, молекул или ионов стабилизатора в лиофобных дисперсных системах), адгезии, смачивания и т. п. В этих явлениях взаимодействие молекул поверхностного слоя с молекулами адсорбата, адгезива и пр. приводит к уменьшению величины избыточной поверхностной энергии.

Отметим, что в описанных случаях речь идет о термодинамической или агрегативной устойчивости ДС, т. е. устойчивости, обусловленной избытком поверхностной энергии G . Следует иметь в виду, что для ДС характерно также понятие «кинетическая устойчивость», которая обусловлена свойствами дисперсионной среды и определяет скорость и характером перемещения частиц дисперсной фазы.

Вернемся к формуле для величины σ в обратимом процессе в изобарно-изотермических условиях:

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dS_{\text{пов}}} \right)_{P, T, q, n_i}.$$

Учитывая, что для чистого вещества $G = \sigma S$ или $G = G^S S$ (где за G^S мы обозначили удельную поверхностную энергию или величину σ), можно переписать последнюю производную:

$$\sigma = \frac{G^S dS + S dG^S}{dS} = G^S + S \frac{dG^S}{dS}.$$

Очевидно, что для индивидуальных (чистых) веществ величина $\frac{dG^S}{dS} = 0$, т. е. поверхностное натяжение не зависит от величины площади поверхности раздела фаз (термодинамические потенциалы единицы поверхности не изменяются с изменением площади поверхности). Поэтому получаем, что для чистого вещества, например для однокомпонентной жидкости, $\sigma = G^S$.

Для растворов или многокомпонентных систем $\frac{dG^S}{dS} \neq 0$, т. е. величина G^S или σ будет зависеть также и от величины площади S (так как при изменении S меняется состав поверхностного слоя). Поэтому для фазы, содержащей несколько веществ (например, растворов), получаем:

$$\sigma = G^S + S \frac{dG^S}{dS}.$$

§ 9. Когезионные и адгезионные взаимодействия

К адгезионным явлениям относятся адгезия (когезия), смачивание и растекание жидкостей. **Адгезионные явления представляют собой разного рода взаимодействия между атомами, молекулами и ионами конденсированных фаз, возникающие при их молекулярном контакте [10, 11, 13, 14].**

Для понимания природы и закономерностей протекания адгезионных явлений рассмотрим вначале различие понятий «силы когезии» и «силы адгезии».

Когезия – это взаимодействие (сцепление) между атомами, молекулами внутри конденсированной фазы. Когезия в переводе с английского (cohesion) означает «слипание».

Когезионное взаимодействие включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одного вещества.

Это притяжение обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. Оно отличается от химического взаимодействия отсутствием специфичности, небольшой энергией и проявлением этих сил на больших расстояниях.

Силы когезии объясняют существование веществ в конденсированном, т. е. твердом или жидком состоянии (очевидно, что газообразные вещества характеризуются очень слабыми силами когезии). Когезионное взаимодействие в жидкости можно оценить, например, по величине молярной теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}$, а когезионное взаимодействие в твердом теле – по величине молярной теплоты сублимации $\Delta H_{\text{суб}}$. Понятно, что чем больше эти величины, тем труднее разорвать связи между молекулами и тем прочнее связь, т. е. выше когезия.

Количественной характеристикой сил когезии является работа когезии $A_{\text{ког}}$. **Работа когезии $A_{\text{ког}}$ – это работа, которую нужно затратить в обратимом изотермическом процессе разрыва конденсированной фазы (сил сцепления между ее молекулами) по сечению, равному единице площади.**

Очевидно, что в процессе разрыва образуется новая поверхность, поэтому $A_{\text{ког}}$ является работой по образованию новой поверхности:

$$A_{\text{ког}} = \sigma \Delta S \quad (15.2)$$

(вспомним уравнение (14.11)).

Однако в процессе разрыва любой фазы всегда образуются две новые поверхности. Поэтому работа, идущая на разрыв фазы по сечению,

равному единице площади, будет работой образования двух новых поверхностей. Проиллюстрируем сказанное рис. 15.1.

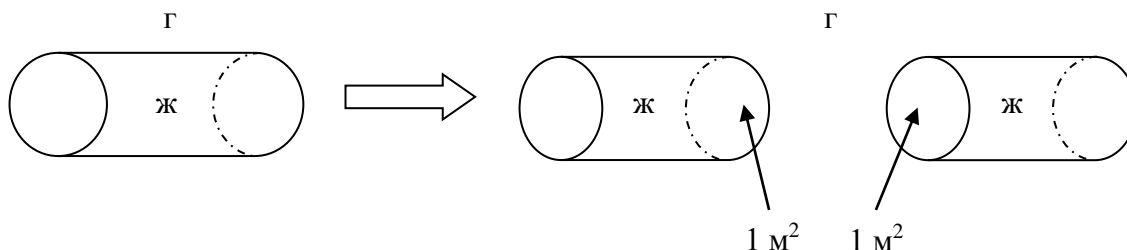


Рис. 15.1. Разрыв столбика жидкости в газовой фазе по сечению, равному 1 м^2

Как следует из формулы (15.2) и рис. 15.1, работа, затраченная на разрыв (образование новых поверхностей) равна

$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{ж-г}}, \quad (15.3)$$

поскольку в этом процессе $\Delta S = 2 \text{ м}^2$.

Для твердого тела аналогично можно записать:

$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{т-г}}. \quad (15.4)$$

Так как работа в обоих случаях совершается над системой, то энергия Гиббса системы при образовании новой площади будет возрастать на величину $A_{\text{ког}}$ в соответствии с соотношением $\Delta G = -A_{\text{ког}}$ или, без учета знаков, на величину $\Delta G = \sigma \Delta S$.

Отметим, что последнее выражение можно получить из объединенного уравнения I и II законов в отсутствие всех других видов работы, а также электрического и химического взаимодействия между фазами (см. уравнение (14.13)).

Адгезия – это взаимодействие между молекулами и атомами двух разных по природе конденсированных фаз, возникающее при их контакте. Адгезия возможна между твердым и жидким веществом (происходит на границе т – ж), между двумя твердыми или двумя жидкими веществами (соответственно, на границе $\text{т}_1 - \text{т}_2$ и $\text{ж}_1 - \text{ж}_2$).

Адгезия в переводе с английского (*adhesion*) означает «прилипание». Механизм процессов адсорбции достаточно сложен и подробнее об этом можно прочитать в [10].

Адгезия является причиной, например, склеивания двух разных веществ и может играть положительную роль для многих явлений или процессов (адгезия мела на доске, краски на поверхности и т. п.), а также иметь отрицательное значение (жевательная резинка на парте, пыль на экранах мониторов и т. п.).

Различают **адгезию пленок, частиц и адгезию жидкости** (явление смачивания).

Если твердая поверхность выполняет роль основы, то она называется *субстрат*, а прилипшие к ней пленки, частицы или жидкость – *адгезив*.

Количественно адгезионное взаимодействие характеризуют работой адгезии $A_{\text{адг}}$. Работа адгезии $A_{\text{адг}}$ – это **работа, которую нужно затратить на обратимый изотермический отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы при условии, что площадь поверхности контакта двух фаз равняется единице.**

Например, отрыв твердого тела от поверхности жидкости (или наоборот) можно представить следующим рисунком (рис. 15.2).

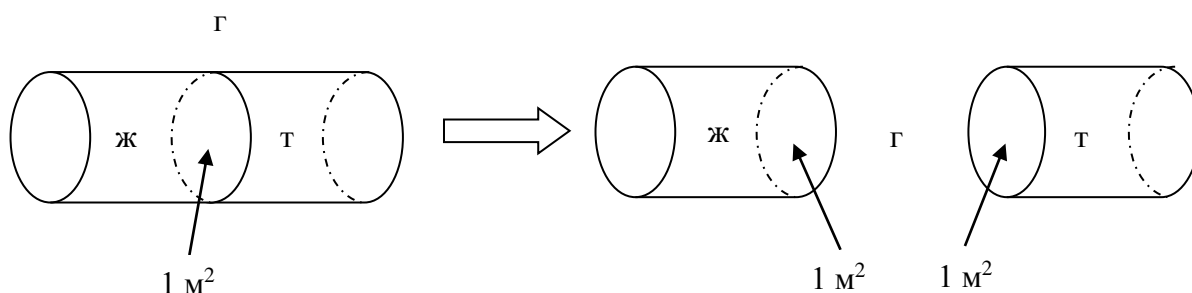


Рис. 15.2. Отрыв двух конденсированных фаз (жидкости и твердого тела) в газовой среде по сечению, равному 1 м^2

Очевидно, что в процессе совершения работы по преодолению сил адгезии образуются две новые поверхности, каждая площадью по 1 м^2 . В соответствии с уравнением (15.2), на образование единичной поверхности ж – г затрачивается работа (энергия), равная $\sigma_{\text{ж-г}}$, а на образование единичной поверхности т – г затрачивается работа (энергия), равная $\sigma_{\text{т-г}}$. В процессе разрыва адгезионной связи исчезает поверхность ж – т, обладающая энергией $\sigma_{\text{ж-т}}$. Поэтому, в соответствии с законом сохранения энергии, общая энергия или работа, затраченная на отрыв двух фаз, будет равна

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-т}} \quad (15.5)$$

или в общем виде, если разрываются 1-я и 2-я фазы, находящиеся в 3-й фазе:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{1-3} + \sigma_{2-3} - \sigma_{1-2}. \quad (15.6)$$

Как следует из выражения (15.6), работа адгезии (или когезии) имеет размерность джоуль на метр квадратный (Дж/м^2).

Уравнение (15.5) (или (15.6)) получено Дюпре и позволяет сделать следующие выводы: $A_{\text{адг}}$ тем больше, чем больше поверхностное натяжение каждой из фаз на границе с воздухом и чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела контактирующих фаз.

Следует отметить, что из описанных явлений только адгезия является *поверхностным* явлением, так как когезия представляет взаимодействие внутри одной и той же фазы. Вместе с этим оба явления – когезия и адгезия – протекают самопроизвольно, так как сопровождаются уменьшением поверхностной энергии (энергия выделяется в процессе образования когезионных или адгезионных связей). Это значит, что при слипании (проявлении сил когезии) молекул одной фазы или при прилипании (адгезии) разных по природе фаз энергия Гиббса системы уменьшается на величину соответствующей работы:

$$\Delta G = -A_{\text{ког}} \text{ или } \Delta G = -A_{\text{адг}}.$$

Выражения для вычисления $A_{\text{ког}}$ и $A_{\text{адг}}$ справедливы только для обратимо протекающих (в случае ΔG – изобарно-изотермических) процессов в отсутствие химического и электрического взаимодействия между контактирующими телами (см. объединенное уравнение I и II законов термодинамики).

Тема: СМАЧИВАНИЕ

§ 10. Характеристика явлений смачивания

Явление смачивания – это разновидность адгезии, поскольку **смачивание – это результат адгезионного взаимодействия жидкости с твердым телом** [10, 11, 13].

По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания: иммерсионное и контактное.

Иммерсионное смачивание имеет место при полном погружении твердого тела в жидкость. В этом случае во взаимодействии участвуют две фазы: жидкость и твердое тело.

Контактное смачивание протекает при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз: твердого тела, жидкости и газа (или другой жидкости).

Под явлением смачивания обычно понимают контактное смачивание. Принципиальное различие между этим видом смачивания и адгезией состоит в том, что *смачивание имеет место при контакте трех фаз, а адгезия – двух фаз*.

Рассмотрим характеристики контактного смачивания.

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность можно наблюдать уменьшение или увеличение *площади контакта* жидкости с твердым телом. Эта площадь ограничена линией, которую называют *периметром смачивания*. В каждой точке периметра смачивания соприкасаются три фазы.

Количественной характеристикой контактного смачивания является *краевой угол* или *угол смачивания* Θ . Это угол между касательной, проведенной к точке соприкосновения трех фаз, и твердой поверхностью, измеренный в сторону жидкой фазы (рис. 16.1).

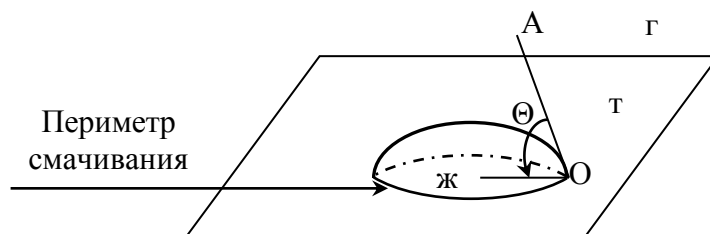


Рис. 16.1. Характеристики контактного смачивания (АО – касательная к точке соприкосновения трех фаз)

В зависимости от природы жидкости и твердого тела значения Θ могут меняться от 0 до $\approx 180^\circ$. При этом выделяют три случая (см. рис. 16.2):

- **полное смачивание** или растекание, когда $\Theta \approx 0^\circ$, т. е. $\cos\Theta = 1$. Например, вода на кварцевом стекле;
- **ограниченное смачивание**, когда $0^\circ < \Theta < 90^\circ$. Например, вода на сере образует угол смачивания $\Theta = 78^\circ$;
- **несмачивание**, когда $90^\circ < \Theta < 180^\circ$. Например, вода на парафине образует $\Theta = 106^\circ$.

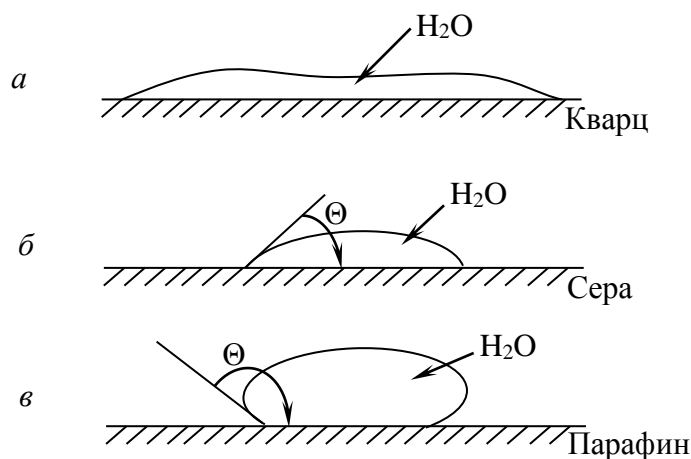


Рис. 16.2. Виды смачивания:
а – полное; б – ограниченное; в – несмачивание

Очевидно, что полному несмачиванию должны отвечать условия $\Theta = 180^\circ$ ($\cos\Theta = -1$). Но в природе не наблюдается полного несмачивания, потому что всегда есть какое-то взаимодействие жидкости с твердым веществом, пусть и очень малое.

Вспомним, что для интервала значений угла $0 < \Theta < 180^\circ$ величина косинуса будет лежать в интервале $-1 < \cos\Theta < 1$ (рис. 16.3). Явление смачивания можно наблюдать и тогда, когда в качестве третьей фазы вместо воздуха взята вторая жидкость, не смешивающаяся с первой и имеющая большую плотность. Между ними будет происходить конкуренция, и нетрудно увидеть, что из двух жидкостей лучше смачивать поверхность будет та, значение полярности которой ближе к полярности твердого тела. О жидкости, которая лучше смачивает поверхность (т. е. у которой угол смачивания с твердой поверхностью меньше), говорят, что она обладает большим *избирательным смачиванием* по отношению к данной поверхности.

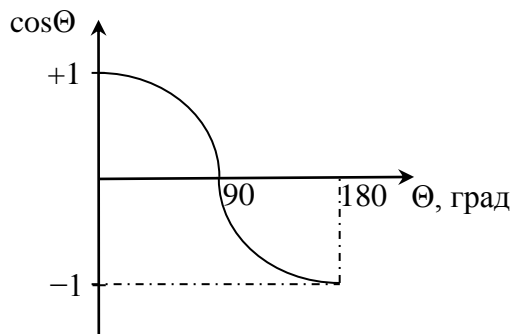


Рис. 16.3. Вид зависимости значений $\cos\Theta$ от величины угла Θ

Существуют и другие характеристики процесса смачивания реальных тел [10, 11].

§ 11. Уравнение Юнга

Угол смачивания, который устанавливается при равновесии трехфазной системы, зависит от соотношения величин поверхностных натяжений контактирующих фаз на границе их контакта.

Рассматривая равновесие жидкой капли, находящейся на твердой поверхности в газовой фазе (на воздухе), Юнг вывел уравнение, которое выражает количественную взаимосвязь между величинами $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{т-ж}$ и $\sigma_{ж-г}$ в этом состоянии [10, 11, 13] (уточним: состояние равновесия подразумевает, что капля жидкости не растекается и $\Theta = \text{const}$). Итак, возможны два варианта: смачивание и несмачивание (рис. 16.4).

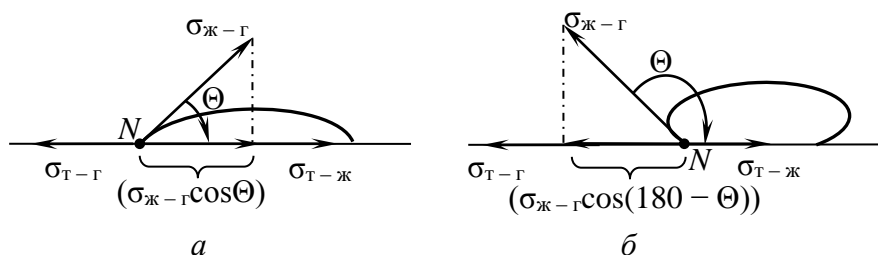


Рис. 16.4. Иллюстрация сил, действующих в каждой точке периметра смачивания ($(\cdot)N$):
 a – смачивание; $б$ – несмачивание

Выясним характер сил, действующих одновременно в любой точке контакта трех фаз (любая точка N на периметре смачивания). При этом вспомним, что на единицу длины контура, ограничивающего поверхность, всегда действует сила, направленной по касательной к поверхности

и перпендикулярно к контуру, и эта сила называется поверхностным натяжением (см. силовое определение поверхностного натяжения, § 7). Тогда, например, в $(\cdot)N$ на единицу длины периметра смачивания действуют три силы. Изобразим эти силы в виде векторов: $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-г}$ и $\sigma_{т-ж}$.

Вспомним то обстоятельство, что любая граница раздела фаз стремится к уменьшению поверхностной энергии. Поэтому:

- сила $\sigma_{т-г}$ стремится растянуть каплю по поверхности твердого тела, чтобы уменьшить площадь контакта твердой и газовой фаз $S_{т-г}$ и тем самым уменьшить поверхностную энергию Гиббса твердой поверхности на границе с воздухом ($G_{т-г} \downarrow$);

- сила $\sigma_{ж-г}$ стремится сжать каплю, чтобы уменьшить площадь $S_{ж-г}$ и тем самым уменьшить $G_{ж-г}$;

- сила $\sigma_{т-ж}$ также стремится сжать каплю, чтобы сократить площадь контакта жидкой капли с твердой поверхностью, т. е. уменьшить $S_{т-ж}$, и тем самым уменьшить $G_{т-ж}$.

При равновесии, как в случае смачивания, так и в случае несмачивания, будем иметь равенство сил, стремящихся растянуть каплю, и сил, стремящихся сократить ее поверхность. Направление каждой из них показано на рис. 16.4 с помощью векторов (при сложении векторов необходимо пользоваться проекцией силы $\sigma_{ж-г}$, величина которой получается с использованием $\cos\Theta$). Итак, в случае:

а) смачивания (рис. 16.4, а)):

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos\Theta; \quad (16.1)$$

б) несмачивания (рис. 16.4, б)):

$$\sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} \cos(180 - \Theta) = \sigma_{т-ж} \quad \text{или} \quad \sigma_{т-г} - \sigma_{ж-г} \cos\Theta = \sigma_{т-ж}. \quad (16.2)$$

Из любого равенства получим уравнение, которое и называется уравнением Юнга:

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}. \quad (16.3)$$

Проанализируем уравнение Юнга, при этом вспомним, что величина угла смачивания тем меньше, чем больше его $\cos\Theta$ (рис. 16.3). Поэтому:

а) если $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$, то $\cos\Theta > 0$, следовательно, $0 < \Theta < 90^\circ$. В этом случае имеем *ограниченное смачивание*;

б) если $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж}$, то $\cos\Theta < 0$, следовательно, $90^\circ < \Theta < 180^\circ$ и наблюдается *несмачивание*.

Как следует из уравнения Юнга, смачивание жидкостью твердой поверхности во многом зависит от поверхностного натяжения самой жидкости, т. е. от величины $\sigma_{ж-г}$. Очевидно, чем меньше $\sigma_{ж-г}$, т. е. чем

менее полярна жидкость, тем больше будет $\cos\Theta$ и, следовательно, меньше угол или лучше смачивание.

Поэтому твердые поверхности смачиваются лучше теми жидкостями, которые менее полярны, т. е. имеют меньшее значение поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$. Это означает также, что *чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства*.

Например, высокополярная Hg смачивает только некоторые металлы, H₂O смачивает твердую поверхность многих полярных веществ, а органические (в большинстве своем неполярные) жидкости, такие как спирт, бензол, ацетон, смачивают практически любую поверхность.

Наконец, если соблюдается условие, что $\sigma_{т-г} > (\sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos\Theta)$, то происходит растекание жидкости по твердой поверхности, что не соответствует условию равновесия, и в этом случае уравнение Юнга не применимо.

§ 12. Модификация твердой поверхности

Процессом смачивания можно управлять. Как следует из уравнения Юнга, чтобы изменить величину Θ , необходимо изменить величину одного из поверхностных натяжений граничащих фаз.

Как указывалось выше, для улучшения смачивания (уменьшения Θ или увеличения $\cos\Theta$) можно, например, уменьшить поверхностное натяжение наносимой жидкости $\sigma_{ж-г}$. Для этого в жидкость добавляют поверхностно-активные вещества, или ПАВ. Вместе с этим, например, можно изменить поверхностное натяжение твердого тела $\sigma_{т-г}$, подвергнув его поверхность химической обработке или *модификации* [10, 13].

В результате модификации твердой поверхности изменяются ее смачивающие свойства. В качестве модификаторов часто используют ПАВ с соответствующими гидрофильными или липофильными свойствами (эти свойства определяются числами ГЛБ – гидрофильно-липофильного баланса – как важнейшей характеристикой органических соединений (см. § 70)). Обработка твердой поверхности этими веществами приводит к образованию на ней мономолекулярного слоя из молекул ПАВ в результате их адсорбции на поверхности.

Представим в виде рисунков схему процессов *гидрофобизации* (ухудшение смачиваемости водой или полярными жидкостями) и *гидрофилизации* (улучшение смачиваемости водой или полярными жидкостями) твердой поверхности (см. рис. 16.5).

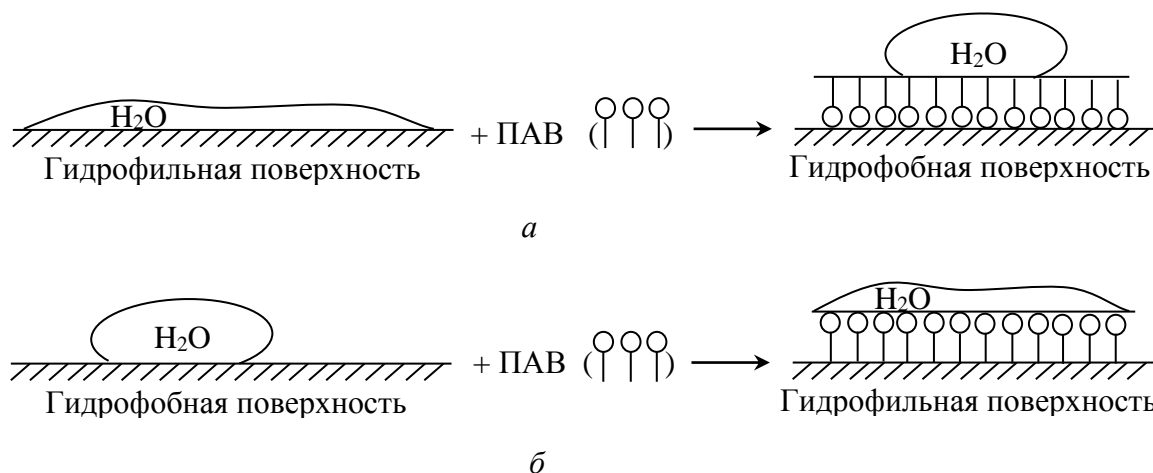


Рис. 16.5. Схема гидрофобизации (а) и гидрофилизации (б) твердой поверхности (— гидрофильная молекула ПАВ)

Указанный принцип обработки твердых поверхностей используется в химической технологии для придания различным поверхностям определенных смачивающих свойств.

§ 13. Уравнение Дюпре – Юнга

Величину $\cos\Theta$ в уравнении Юнга рассчитать достаточно сложно из-за трудностей экспериментального определения поверхностного натяжения твердой поверхности, т. е. величин $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$. Для того чтобы исключить их значения при вычислениях, используют уравнение, которое получают с помощью уравнений Дюпре и Юнга. Полученное в результате преобразований уравнение Дюпре – Юнга позволяет также связать работу адгезии $A_{адг}$ и характеристику смачивания $\cos\Theta$ [13, 14].

Итак, представим уравнение Дюпре в виде

$$A_{адг} = (\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}) + \sigma_{ж-г} \quad (16.4)$$

и вместо выражения в скобках, включающего $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$, подставим численно равное ему выражение из уравнения Юнга:

$$\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж} = \cos\Theta \sigma_{ж-г}. \quad (16.5)$$

В результате получим уравнение, которое называют уравнением Дюпре – Юнга:

$$A_{адг} = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\Theta). \quad (16.6)$$

Учитывая, что $A_{ког} = 2\sigma_{ж-г}$, уравнение Дюпре – Юнга можно также записать:

$$A_{\text{адг}} = \frac{A_{\text{ког}}}{2}(1 + \cos\Theta). \quad (16.7)$$

Из уравнений (16.6) и (16.7) видно, что явления адгезии и смачивания тесно связаны между собой. Так, чем лучше смачивание (меньше Θ), тем больше работа адгезии или адгезионное взаимодействие, и наоборот.

Отметим, что максимальные значения $A_{\text{адг}}$ могут реализоваться лишь при достижении полного смачивания поверхности твердого тела, когда $\cos\Theta = 1$ и, следовательно, $A_{\text{адг}} = A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{ж-г}}$.

Из уравнения (16.7) можно выразить величину $\cos\Theta$:

$$\cos\Theta = \frac{2A_{\text{адг}} - A_{\text{ког}}}{A_{\text{ког}}}$$

или

$$\cos\Theta = \frac{2A_{\text{адг}}}{A_{\text{ког}}} - 1. \quad (16.8)$$

Поэтому при смачивании, когда $0 < \cos\Theta < 1$, из уравнения (16.8) получим:

$$0 < \left(\frac{2A_{\text{адг}}}{A_{\text{ког}}} - 1 \right) < 1 \quad \text{или} \quad 1 < \frac{2A_{\text{адг}}}{A_{\text{ког}}} < 2 \quad \text{или} \quad \frac{A_{\text{ког}}}{2} < A_{\text{адг}} < A_{\text{ког}}.$$

В случае несмачивания, т. е. когда $-1 < \cos\Theta < 0$, из уравнения (16.8) получим:

$$0 < \frac{2A_{\text{адг}}}{A_{\text{ког}}} < 1 \quad \text{или} \quad 0 < A_{\text{адг}} < \frac{A_{\text{ког}}}{2}.$$

Если же представить возможность полного несмачивания, при котором $\cos\Theta = -1$, то в этом случае $A_{\text{адг}}$ **должна равняться нулю**.

§ 14. Растекание. Правило Антонова

В случае, если угол смачивания $\Theta \approx 0^\circ$, происходит **полное смачивание или растекание жидкости**.

Можно наблюдать растекание жидкости либо на поверхности твердого тела, либо на поверхности другой жидкости, в которой первая жидкость не растворяется.

Процесс растекания количественно характеризуется *коэффициентом растекания по Гаркинсу* f :

$$f = A_{\text{адг}} - A_{\text{ког}}. \quad (16.9)$$

Установлено, что если $f > 0$, то жидкость растекается, а если $f < 0$, то жидкость не растекается.

Следовательно, растекание происходит только тогда, когда $A_{\text{адг}} > A_{\text{ког}}$. Это значит, что $f > 0$, когда адгезионное взаимодействие растекающейся жидкости с основой будет больше, чем когезионное взаимодействие внутри растекающейся жидкости.

Из сказанного следует, что не всякая жидкость будет растекаться по другой жидкости или твердой поверхности.

Логично предположить, что условие $A_{\text{адг}} > A_{\text{ког}}$ будет наблюдаться только в том случае, когда на поверхность полярной жидкости нанесут неполярную или менее полярную жидкость (в противном случае будем иметь, что $A_{\text{ког}} > A_{\text{адг}}$ или $f < 0$).

Например, многие органические жидкости растекаются по воде или другим полярным жидкостям, так как когезионное взаимодействие внутри органической неполярной жидкости меньше, чем ее адгезионное взаимодействие с полярной. Но при этом H_2O не будет растекаться по поверхности органических жидкостей.

С ростом температуры способность к растеканию увеличивается, поскольку с ростом T увеличивается величина $A_{\text{адг}}$ и уменьшается $A_{\text{ког}}$.

Предположим, что жидкость $ж_1$ растекается по $ж_2$. Подставим в уравнение (16.9) выражения для $A_{\text{адг}}$ двух жидкостей и $A_{\text{ког}}$ растекающейся жидкости (см. уравнения (15.5) и (15.3)):

$$f = (\sigma_{ж_1-г} + \sigma_{ж_2-г} - \sigma_{ж_1-ж_2}) - 2\sigma_{ж_1-г}$$

или

$$f = \sigma_{ж_2-г} - \sigma_{ж_1-г} - \sigma_{ж_1-ж_2}. \quad (16.10)$$

Из уравнения (16.10) видно, что уменьшение поверхностного натяжения растекающейся жидкости $\sigma_{ж_1-г}$ улучшит ее растекание по поверхности жидкости $ж_2$ (например, благодаря введению в $ж_1$ соответствующих ПАВ).

Но при контакте одной жидкости с другой постепенно происходит их взаимное насыщение, и это приводит к ухудшению растекания одной жидкости по поверхности другой. Причина этого в том, что после взаимного насыщения жидкостей друг другом величина $\sigma_{ж_2-г}$ уменьшается, и в результате коэффициент растекания f падает практически до нуля (или даже становится отрицательным) (см. уравнение (16.10)). При этом основной вклад в уменьшение величины f вносит

снижение поверхностного натяжения жидкости $ж_2$ за счет образования на ее поверхности мономолекулярного слоя из жидкости $ж_1$.

Запишем соотношение (16.10) для случая, когда жидкости $ж_1$ и $ж_2$ взаимно насыщены и коэффициент растекания $f = 0$:

$$0 = \sigma_{ж_2-г, \text{ нас}} - \sigma_{ж_1-г, \text{ нас}} - \sigma_{ж_1-ж_2, \text{ нас}}. \quad (16.11)$$

Из уравнения (16.11) мы получаем соотношение

$$\sigma_{ж_1-ж_2, \text{ нас}} = \sigma_{ж_2-г, \text{ нас}} - \sigma_{ж_1-г, \text{ нас}}, \quad (16.12)$$

которое называют правилом Антонова: **поверхностное натяжение на границе двух насыщенных жидкостей равно разнице поверхностных натяжений их взаимно-насыщенных растворов на границе с воздухом**

Отметим, что в уравнении (16.12) величина $\sigma_{ж_2-г}$ — это поверхностное натяжение более полярной жидкости.

Очевидно, что чем ближе по природе жидкости, тем ближе значения их поверхностных натяжений и тем лучше жидкости растворяются друг в друге. В предельном случае, когда $\sigma_{ж_2-г} \approx \sigma_{ж_1-г}$, величина $\sigma_{ж_1-ж_2} \rightarrow 0$, при этом наступает неограниченная растворимость жидкостей и исчезает граница межфазной поверхности [10, 14].

Тема: КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 15. Общая характеристика капиллярных явлений

Капиллярные явления могут наблюдаться при заполнении жидкостью пор, узких щелей или мельчайших полостей. Тела, имеющие в своей структуре подобные элементы, называются *капиллярно-пористыми*. К ним можно отнести, например, древесину, ткани, бумагу, кирпич, войлок, почву и многие другие.

Капилляры, как правило, представляют узкие полости (сосуды), в которых расстояние между стенками чрезвычайно мало: часто радиус капилляра r соизмерим с радиусом кривизны R поверхности жидкости, заполняющей капилляр (см. рис. 17.1).

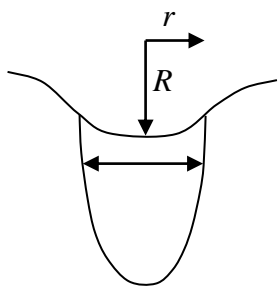


Рис. 17.1. Общий вид поры (капилляра), заполненной жидкостью (R – радиус кривизны; r – радиус капилляра)

При заполнении капилляра жидкостью или при его погружении в жидкость можно наблюдать два явления, которые называются капиллярными:

- *искривление поверхности жидкости* внутри капилляра, которое обусловлено характером смачивания жидкостью его стенок;
- *изменение уровня жидкости* в капилляре (относительно плоской поверхности за его стенками).

Следует отметить, что капиллярное поднятие (опускание) жидкости является неизбежным следствием первого, так как искривление поверхности жидкости приводит к появлению капиллярного давления, которое и заставляет жидкость в капилляре подниматься или опускаться [10–14].

§ 16. Искривление поверхности. Капиллярное давление

Если жидкость смачивает стенки капилляра, то ее поверхность принимает форму *вогнутого мениска*, т. е. имеет *отрицательную кривизну* (рис. 17.2). Если же жидкость не смачивает стенки, то ее поверхность имеет *выпуклый мениск*, или *положительную кривизну* (рис. 17.3).

Используя для объяснения причины этого явления уравнение Юнга, можно показать, что при смачивании $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$, т. е. при установлении равновесия $\cos\Theta > 0$ (см. рис. 17.2), а при несмачивании $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж}$ и при равновесии $\cos\Theta < 0$ (см. рис. 17.3).

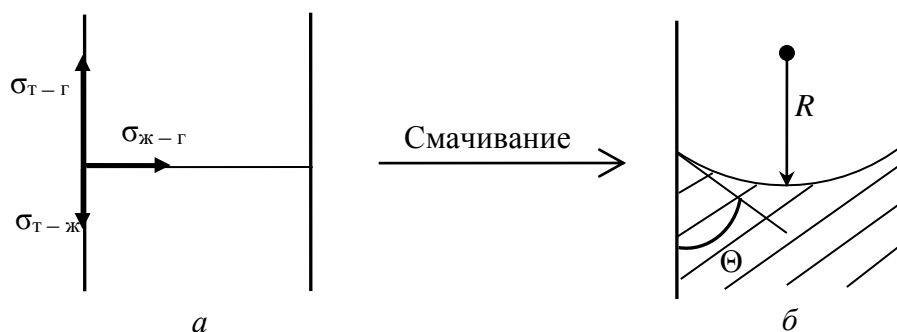


Рис. 17.2. Схема искривления поверхности жидкости при смачивании:
 a – начальный момент; $б$ – состояние равновесия (угол смачивания $\Theta < 90^\circ$)

Знак кривизны поверхности определяется тем, в какой из граничащих фаз лежит центр кривизны. Если центр кривизны находится внутри данной фазы – в нашем случае жидкости (рис. 17.3, $б$), то кривизна считается положительной, а если вне фазы (или жидкости (рис. 17.2, $б$) – отрицательной (R – радиус кривизны поверхности жидкости).

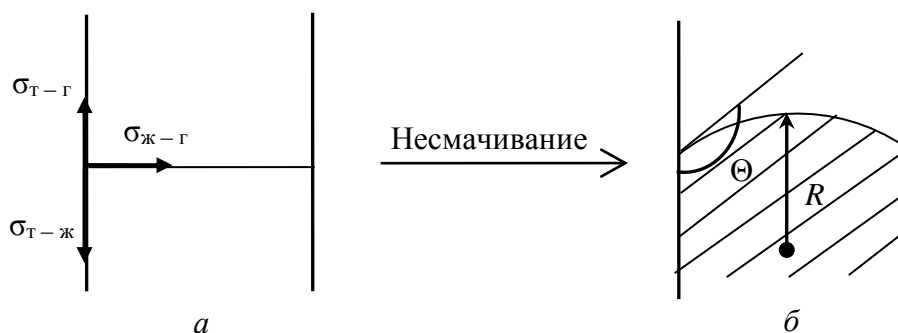


Рис. 17.3. Схема искривления поверхности жидкости при несмачивании:
 a – начальный момент; $б$ – состояние равновесия (угол смачивания $\Theta > 90^\circ$)

В обоих случаях искривление поверхности жидкости в капилляре приводит к изменению сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое. Это значит, что в результате искривления изменяется величина равнодействующей молекулярных сил, что приводит к изменению внутреннего давления жидкости на величину ΔP [10, 11, 13, 14].

Молекулы поверхностного слоя жидкости под действием равнодействующей силы втягиваются вглубь фазы, оказывая на нижележащие слои жидкости давление, которое называется внутренним давлением.

Получим выражение для величины ΔP . Примем за α жидкую фазу, а за β – газовую. Очевидно, что для плоской поверхности (рис. 17.4, a) давление в двух фазах будет одинаково:

$$P_0^\alpha = P_0^\beta. \quad (17.1)$$

А для искривленной поверхности (рис. 17.4, б и в) давление в двух фазах будет различно: $P^\alpha \neq P^\beta$.

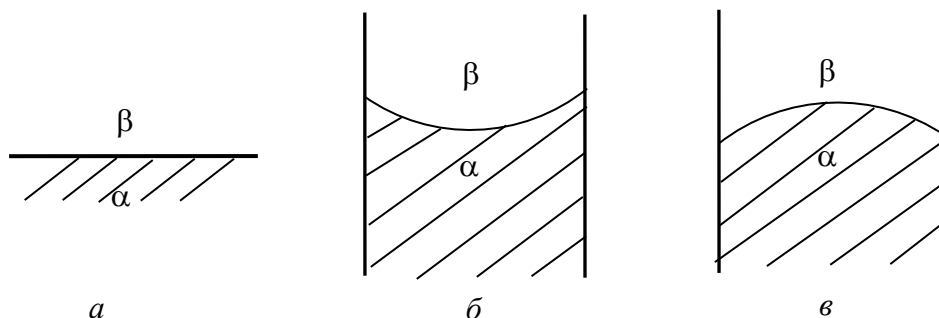


Рис. 17.4. Общий вид границы раздела жидкость – газ:
а – плоская; б – вогнутая; в – выпуклая

Разность давлений в фазах, разделенных искривленной поверхностью, называют капиллярным давлением:

$$\Delta P = P^\alpha - P^\beta. \quad (17.2)$$

Если давление в одной из фаз поддерживать постоянным, например, атмосферное давление в газовой фазе β , то можно записать

$$P^\beta = P_0^\beta = \text{const},$$

но, учитывая условие (17.1), получим

$$P^\beta = P_0^\alpha. \quad (17.3)$$

Поэтому, принимая во внимание формулу (17.3), величину капиллярного давления ΔP в уравнении (17.2) можно представить

$$\Delta P = P^\alpha - P_0^\alpha, \quad (17.4)$$

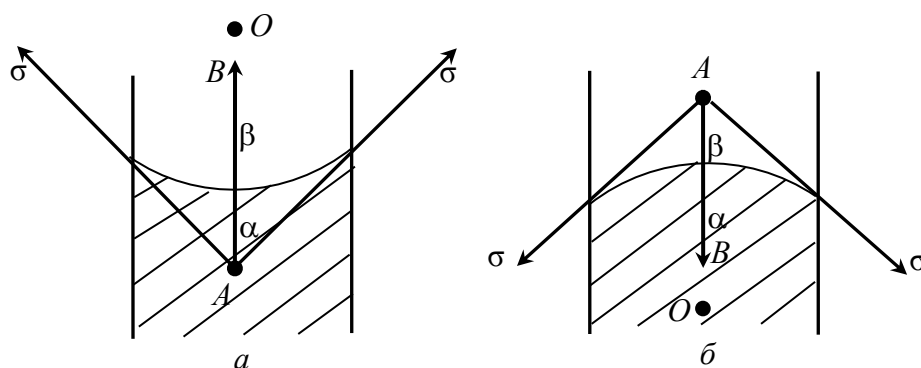
где P^α – давление под искривленной поверхностью жидкости;

P_0^α – давление под плоской поверхностью жидкости.

Следовательно, капиллярное давление ΔP показывает, *насколько давление под искривленной поверхностью любой фазы отличается от давления под плоской*.

Можно показать, что капиллярное давление направлено так же, как и равнодействующая сил межфазного поверхностного натяжения σ на границе фаз α и β (см. рис. 17.5).

Как видно из рис. 17.5, равнодействующая AB всегда направлена к центру радиуса кривизны поверхности (точка O).

Рис. 17.5. Вид равнодействующей OB :

a – при смачивании; b – при несмачивании (точка O – центр кривизны)

Так, например, при смачивании эта равнодействующая направлена вверх и потому уменьшает внутреннее давление на величину ΔP . Поэтому при смачивании имеем $P^\alpha < P^\beta$ и величина капиллярного давления равна

$$\Delta P = P^\beta - P^\alpha. \quad (17.5)$$

Следовательно, давление под вогнутой поверхностью

$$P^\alpha = P^\beta - \Delta P.$$

Или, учитывая (17.3), получим

$$P^\alpha = P_0^\alpha - \Delta P. \quad (17.6)$$

Значит, *давление под вогнутой поверхностью будет меньше, чем под плоской.*

При несмачивании равнодействующая AB направлена вниз и потому увеличивает внутреннее давление на величину ΔP . Поэтому при несмачивании имеем $P^\alpha > P^\beta$ и величина капиллярного давления равна

$$\Delta P = P^\alpha - P^\beta, \quad (17.7)$$

откуда получим, что давление под выпуклой поверхностью

$$P^\alpha = P^\beta + \Delta P$$

или, учитывая формулу (17.3), окончательно запишем

$$P^\alpha = P_0^\alpha + \Delta P. \quad (17.8)$$

Значит, *давление под выпуклой поверхностью будет больше, чем под плоской.*

Из полученных уравнений (17.6) и (17.8) заключаем, что капиллярное давление можно рассматривать как **добавку к внутреннему давлению жидкости, причем эта добавка, в зависимости от знака кривизны поверхности, может уменьшать (17.6) или увеличивать (17.8) его:**

$$P^{\alpha} = P_0^{\alpha} \pm \Delta P.$$

§ 17. Уравнение Лапласа

Лаплас получил количественную взаимосвязь между величиной капиллярного давления ΔP , поверхностным натяжением на границе раздела фаз σ и кривизной поверхности R [10]. Для поверхности любой формы уравнение имеет вид

$$\Delta P = \frac{dS_{\text{пов}}}{dV} \sigma, \quad (17.9)$$

где $S_{\text{пов}}$ – площадь рассматриваемой поверхности;
 V – ее объем.

Уравнение Лапласа (17.9) в общем виде отражает влияние величины σ и кривизны поверхности $\frac{dS_{\text{пов}}}{dV}$ на величину капиллярного давления (разность давлений внутри фаз). При этом величина $\frac{dS_{\text{пов}}}{dV}$, определяющая кривизну, зависит от геометрической формы поверхности.

Например, для капли жидкости, имеющей форму сферы с радиусом R , получим

$$S_{\text{пов}} = 4\pi R^2 \text{ и } dS_{\text{пов}} = 8\pi R dR;$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \text{ и } dV = 4\pi R^2 dR.$$

Поэтому для таких поверхностей уравнение (17.9) примет вид

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}. \quad (17.10)$$

Воспользуемся формулами (17.5) и (17.7) для вычисления ΔP . Очевидно, что в случае смачивания (вогнутая поверхность) капиллярное давление будет отличаться знаком (по сравнению с несмачиванием – выпуклая поверхность):

$$\Delta P = P^{\beta} - P^{\alpha} = -(P^{\alpha} - P^{\beta}) = -\frac{2\sigma}{R}.$$

Следовательно, в общем виде уравнение Лапласа для капиллярного давления в случае сферической поверхности можно записать

$$\Delta P = \pm \frac{2\sigma}{R}. \quad (17.11)$$

Из рассмотренных примеров сделаем следующие **выводы**:

- *искривление поверхности всегда приводит к изменению внутреннего давления под ней.* Причем, давление под выпуклой поверхностью всегда будет больше, чем под вогнутой; (давление в фазе с положительной кривизной будет больше, чем в фазе с отрицательной);

- *для одного и того же радиуса кривизны R (и $\sigma = \text{const}$) величина ΔP при смачивании и несмачивании численно равна.* Знак « \pm » означает лишь то, что при несмачивании ΔP увеличивает внутреннее давление ($P^\alpha = P_o^\alpha + \Delta P$), а при смачивании – уменьшает его ($P^\alpha = P_o^\alpha - \Delta P$);

- из уравнения Лапласа (17.11) следует, что чем больше σ на границе фаз и чем меньше радиус кривизны R , тем больше различаются давления в фазах, т. е. выше величина ΔP ;

- появление капиллярного давления позволило сформулировать условие равновесного существования фаз с искривленной поверхностью раздела: **фазы, разделенные искривленной поверхностью, независимо от их агрегатного состояния, будут находиться в равновесии лишь при разных давлениях внутри этих фаз.**

Пример. Рассмотрим пример вычисления величины ΔP для сферических частиц с радиусом $r = R$. Определим, например, величину ΔP для капли H_2O с $R = 10^{-7}$ м. Поскольку поверхностное натяжение воды на границе с воздухом при 298 К $\sigma_{\text{ж-г}} = 72,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², то при заданных условиях получим

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{2\sigma}{R} = \frac{2 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3}}{10^{-7}} = \\ &= 14,5 \cdot 10^5 \text{ (Дж/м}^3, \text{ или н/м}^2) \approx 15 \text{ атм,} \end{aligned}$$

т. е. внутреннее давление в капле с таким радиусом, находящейся в равновесии с газовой фазой, будет на 15 атм больше, чем в последней!

Отметим, что для сферических частиц радиус характеризует степень дисперсности (дисперсность определяется как $D = \frac{1}{d}$, или $\frac{1}{2r}$). Поэтому *увеличение дисперсности D приводит к увеличению капиллярного давления ΔP .*

§ 18. Изменение уровня жидкости в капилляре. Уравнение Жюрена

Наряду с искривлением поверхности жидкости в капилляре мы также наблюдаем самопроизвольное изменение ее высоты. Причиной изменения уровня жидкости является капиллярное давление ΔP [10].

Для объяснения этого вспомним, что, например, в случае смачивания давление жидкости под искривленной (вогнутой) поверхностью в капилляре P^α оказывается меньше, чем под плоской поверхностью той же жидкости за его стенками P_0^α :

$$P^\alpha = P_0^\alpha - \Delta P.$$

В результате со стороны плоской поверхности жидкости на нижележащие слои возникает выталкивающая сила, которая поднимает жидкость в капилляре на высоту h (рис. 17.6).

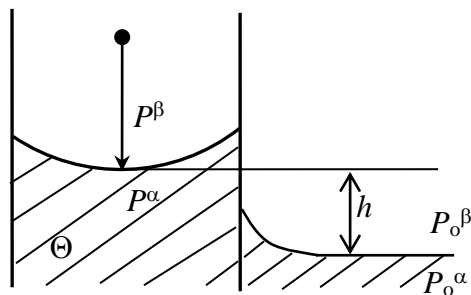


Рис. 17.6. Общий вид жидкости в капилляре при смачивании (h – высота поднятия жидкости)

При несмачивании давление под искривленной (выпуклой) поверхностью P^α будет больше, чем под плоской P_0^α :

$$P^\alpha = P_0^\alpha + \Delta P.$$

В этом случае уже со стороны искривленной поверхности действует «вдавливающая» сила и уровень жидкости в капилляре понижается.

Рассмотрим смачивание жидкостью стенок капилляра, представленное на рис. 17.6. Равновесие устанавливается в случае, когда вес столба жидкости уравнивает выталкивающую силу, т. е. когда гидростатическое давление столба жидкости высотой h станет равным капиллярному давлению ΔP .

Вспомним, что гидростатическое давление столба любой фазы высотой h равно

$$P = \frac{mg}{S} = \frac{\rho h S g}{S} = \rho g h, \quad (17.12)$$

т. е. вес, деленный на площадь S , где ρ – плотность данной фазы.

В то же время в любой фазе на высоте h давление будет меньше, чем на нулевом уровне на величину гидростатического давления столба. Поэтому, например, для фазы α (жидкость) на высоте h давление в ней будет

$$P^\alpha = P_0^\alpha - \rho^\alpha g h, \quad (17.13)$$

а для фазы β (воздух) на той же высоте

$$P^\beta = P_0^\beta - \rho^\beta g h. \quad (17.14)$$

Вычислим разность давлений в фазах на высоте h , т. е. величину ΔP . (Вспомним, что для плоской поверхности давления в фазах одинаковы $P_0^\alpha = P_0^\beta$). Поскольку для смачивания $\Delta P = P^\beta - P^\alpha$, то, используя уравнения (17.13) и (17.14), получаем

$$\Delta P = P_0^\beta - \rho^\beta g h - P_0^\alpha - \rho^\alpha g h = (\rho^\alpha - \rho^\beta) g h.$$

Но, с другой стороны, для сферической поверхности по уравнению Лапласа

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R},$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой фазой;
 R – радиус кривизны ее поверхности.

Условием равновесия, как было сказано ранее, является

$$\frac{2\sigma}{R} = (\rho^\alpha - \rho^\beta) g h, \quad (17.15)$$

т. е. равенство капиллярного и гидростатического давлений. Учитывая также, что плотности жидкой (α) и газовой (β) фаз существенно различаются ($\rho^\alpha \gg \rho^\beta$), перепишем (17.15):

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho^\alpha g h.$$

Из последнего уравнения получим уравнение Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho^\alpha g R}. \quad (17.16)$$

Однако уравнение Жюрена, записанное в виде (17.16), не очень удобно для практического использования, поскольку:

- а) не содержит характеристику самого капилляра, т. е. его радиус r ;
- б) в него не включена характеристика процесса смачивания, т. е. величина $\cos\Theta$.

С целью введения этих параметров сделаем следующее: рассмотрим, как связаны между собой углы, образованные в капилляре радиусами r и R , т. е. $\angle ABO$, с одной стороны, и углом смачивания Θ – с другой. Как легко заметить из рис. 17.7, эти углы равны, поскольку имеют взаимноперпендикулярные стороны.

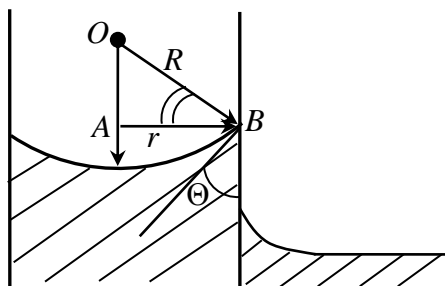


Рис. 17.7. Общий вид углов:
образованного радиусом кривизны R
и радиусом капилляра r $\angle OBA$
и угла смачивания Θ

Итак, $\angle ABO = \angle \Theta$. Следовательно, $\cos\Theta = \cos(\angle ABO) = \frac{r}{R}$, откуда получаем, что $R = \frac{r}{\cos\Theta}$.

Окончательно перепишем **уравнение Жюрена**, которое включает характеристику смачивания и радиус капилляра

$$h = \frac{2\sigma\cos\Theta}{r\rho^\alpha g} \quad (17.17)$$

или с учетом плотности газовой фазы

$$h = \frac{2\sigma\cos\Theta}{r(\rho^\alpha - \rho^\beta)g}. \quad (17.18)$$

Итак, характер смачивания определяет величину $\cos\Theta$, а возникающая разность давлений поднимает или опускает жидкость на определенную высоту h .

Проанализируем уравнение Жюрена. Как следует из выражений (17.17) или (17.18):

- если жидкость смачивает стенки капилляра, т. е. $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, то $\cos\Theta > 0$ и поэтому $h > 0$. Жидкость в этом случае поднимается;
- если жидкость не смачивает стенки капилляра, т. е. $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, то $\cos\Theta < 0$ и поэтому $h < 0$. Жидкость в этом случае опускается. Действительно, в случае несмачивания (положительная кривизна) капиллярное давление увеличивает внутреннее давление и жидкость «вдавливается» в капилляр, т. е. опускается;
- наконец, в случае полного смачивания, когда $\Theta \approx 0^\circ$, т. е. $\cos\Theta = 1$, получаем упрощенное выражение уравнения

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}. \quad (17.19)$$

Уравнение (17.19) часто используется на практике для вычисления поверхностного натяжения чистой жидкости на границе с газовой фазой $\sigma_{ж-г}$ по измеренной высоте поднятия этой жидкости h в капилляре с известным радиусом r [14].

Заметим, что чем меньше радиус r капилляра, тем больше h . Например, если $r = 1 \text{ мм} = 10^{-3} \text{ м}$, то высота поднятия H_2O в нем составляет $h = 1,5 \text{ см}$, а если же $r = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, то $h = 15\,000 \text{ м}$.

Капиллярные явления широко распространены в природе и имеют огромное значение как для живых организмов, так и для растительного мира. Например, благодаря этим явлениям, мы наблюдаем:

- поднятие жидкости по тонким капиллярам в почве и растениях (что обеспечивает существование растительного покрова, питание растений и деревьев). С целью разрушения капилляров и сохранения влаги в почве, например, проводят боронование;
- пропитку бумаги, тканей и т. п. С другой стороны, водонепроницаемость пористых материалов обеспечивается их гидрофобностью (несмачиванием, для которого $\cos\Theta < 0$);
- поднятие влаги в стенах зданий, что является отрицательным последствием отсутствия гидроизоляции фундамента и др.

Тема: УРАВНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ КЕЛЬВИНА

§ 19. Химический потенциал чистого вещества в конденсированной фазе с искривленной поверхностью

Английский физик Томсон, получивший в 1892 г. за научные заслуги титул лорда Кельвина, теоретически доказал, что искривление поверхности приводит не только к изменению внутреннего давления жидкости (или любой фазы под искривленной поверхностью), но и к изменению химического потенциала вещества в ней [10–13].

Свои выводы он сделал, рассуждая следующим образом.

Рассмотрим каплю чистой жидкости, имеющую сферическую поверхность. Очевидно, что положительная кривизна может рассматриваться как вариант несмачивания. Обозначим, как и ранее, α – жидкая фаза, а β – газовая.

Поскольку капля имеет положительную кривизну, то внутреннее давление жидкости, т. е. давление под выпуклой поверхностью, будет больше, чем под плоской поверхностью, на величину капиллярного давления ΔP :

$$P^\alpha = P_0^\alpha + \Delta P.$$

Это избыточное или капиллярное давление ΔP и приводит к изменению химического потенциала вещества под искривленной поверхностью. Найдем связь между величиной капиллярного давления ΔP и химическим потенциалом вещества под искривленной поверхностью μ^* .

Вспомним, что для чистого вещества химический потенциал μ – это его молярная энергия Гиббса \bar{G} . Поскольку G является характеристической функцией, то и μ обладает теми же свойствами. Это значит, что частные производные химического потенциала позволяют выразить определенные (очевидно, что молярные) свойства или параметры системы.

Например, при $T = \text{const}$ можно записать

$$\frac{d\mu}{dP} = \bar{V},$$

где \bar{V} – это молярный объем чистого вещества (в нашем случае чистой жидкости). Разделим переменные в последнем уравнении:

$$d\mu = \bar{V}dP. \quad (18.1)$$

Приняв, что $\bar{V} = \text{const}$, проинтегрируем (18.1) от начального состояния, когда жидкость имела плоскую поверхность с давлением жидкости под поверхностью P_o^α и химическим потенциалом μ , до состояния, когда поверхность жидкости приобрела кривизну, и поэтому давление под ней стало P^α , а химический потенциал стал равен μ^* :

$$\int_{\mu}^{\mu^*} d\mu = \int_{P_o^\alpha}^{P^\alpha} \bar{V}dP. \quad (18.2)$$

После интегрирования (18.2) получаем

$$\mu^* - \mu = \bar{V}(P^\alpha - P_o^\alpha). \quad (18.3)$$

Вспомним, что для выпуклой поверхности, например в случае капли жидкости, $P^\alpha > P_o^\alpha$, причем $P^\alpha - P_o^\alpha = \Delta P$.

Поэтому (18.3) можно переписать

$$\mu^* - \mu = \bar{V} \Delta P$$

или

$$\mu^* = \mu + \bar{V} \Delta P. \quad (18.4)$$

Использование уравнения Лапласа для величины капиллярного давления ΔP в фазе, имеющей сферическую поверхность (см. уравнение (17.13)), позволяет получить следующее выражение:

$$\mu^* = \mu + \frac{2\sigma\bar{V}}{R}. \quad (18.5)$$

Для вогнутой поверхности будем иметь $P^\alpha < P_o^\alpha$ и, следовательно, $P^\alpha - P_o^\alpha = -\Delta P$. Поэтому для случая смачивания или отрицательной кривизны поверхности уравнение (18.5) переписывается как

$$\mu^* = \mu - \frac{2\sigma\bar{V}}{R}. \quad (18.6)$$

Следовательно, химический потенциал чистого вещества с выпуклой поверхностью будет больше, чем у того же вещества с плоской. И наоборот, у вещества с вогнутой поверхностью химический потенциал будет меньше, чем с плоской.

Вернемся к капле (сферическая поверхность, положительная кривизна). Как следует из (18.5), величина μ^* определяется размером капли, т. е. радиусом кривизны поверхности R . Следовательно, чем

меньше R , тем больше величина μ^* . Поскольку любая система всегда стремится перейти в состояние с минимальной энергией, а вещество – в состояние с минимальным значением химического потенциала, то термодинамически более выгодным будет существование капелек или частиц с большим радиусом R или размером.

Этот важнейший вывод объясняет поведение реальных систем. Например, уравнение (18.5) объясняет самопроизвольное протекание процессов *изотермической перегонки*. В этих процессах, протекающих при $T = \text{const}$, происходит исчезновение мелких частиц (капель) в результате сублимации (испарения) и увеличение размеров более крупных частиц (капель) в результате конденсации на них (или на плоской поверхности) сублимированных (испарившихся) молекул. **Движущей силой процесса изотермической перегонки является уменьшение химического потенциала μ^* вещества в результате увеличения размера его частиц, т. е. R .** Результатом таких процессов служат, например, самопроизвольное образование сталактитов или сталагмитов, встречающихся в природе.

Как следует из (18.5) или (18.6), при возникновении кривизны поверхности вещества изменение его химического потенциала равно $\Delta\mu = \frac{2\sigma\bar{V}}{R}$. Следовательно, при $R \rightarrow \infty$ (плоская поверхность) $\Delta\mu \rightarrow 0$, т. е. изменения химического потенциала не происходит.

§ 20. Уравнение Кельвина (Томсона)

Выясним, как меняется химический потенциал насыщенного пара чистой жидкости над ее поверхностью в результате искривления этой поверхности. (Вспомним, что насыщенным паром называют газ, находящийся в равновесии со своей конденсированной фазой).

Как известно, термодинамическим условием фазового равновесия является равенство химического потенциала вещества в фазах (при постоянстве давления и температуры в них):

$$\mu_{\text{H}_2\text{O(п)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O(ж)}}. \quad (18.7)$$

Очевидно, чтобы при искривлении поверхности жидкость (капля жидкости) оставалась в равновесии с окружающим ее паром, химический потенциал пара над ней должен измениться на такую же величину, как и химический потенциал жидкости:

$$\Delta\mu_{(п)} = \Delta\mu_{(ж)}. \quad (18.8)$$

В процессе выполнения условия (18.8) в двухфазной однокомпонентной системе при искривлении поверхности сохраняется фазовое равновесие. Если обозначить химический потенциал вещества в фазах, разделенных искривленной поверхностью, через $\mu_{п}^*$ и $\mu_{ж}^*$ соответственно, то (18.8) можно переписать как

$$(\mu^* - \mu)_{п} = (\mu^* - \mu)_{ж}. \quad (18.9)$$

В частности, под выпуклой поверхностью (случай с каплей) химический потенциал вещества увеличивается (см. уравнение (18.4) или (18.5)), т. е. имеем $\mu_{ж}^* > \mu_{ж}$.

Считая пар близким по свойствам к идеальному газу, перепишем левую часть равенства (18.9):

$$(\mu^* - \mu)_{п} = (\mu_o^* + RT \ln P^*) - (\mu_o + RT \ln P_o), \quad (18.10)$$

где P_o – давление насыщенного пара при данной T над плоской поверхностью жидкости (табличное значение);

P^* – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью;

μ_o и μ_o^* – стандартные химические потенциалы вещества в паровой фазе, соответственно, над плоской и искривленной поверхностями.

Поскольку стандартный химический потенциал не зависит от давления, а следовательно, и характера кривизны поверхности, то при данной T будем иметь

$$\mu_o = \mu_o^*. \quad (18.11)$$

Учитывая (18.11), перепишем (18.10) как

$$\Delta\mu_{п} = RT \ln \frac{P^*}{P_o}. \quad (18.12)$$

Поскольку изменение химических потенциалов должно быть одинаковым (см. условие (18.8)), то можно также записать

$$\Delta\mu_{ж} = RT \ln \frac{P^*}{P_o}. \quad (18.13)$$

И, наконец, выразив $\Delta\mu_{ж}$ из уравнения (18.5), которое учитывает величину капиллярного давления, окончательно получим

$$RT \ln \frac{P^*}{P_o} = \frac{2\sigma\bar{V}}{R_{кр}}. \quad (18.14)$$

(Не следует забывать, что в правой части равенства в знаменателе стоит радиус кривизны $R_{кр}$, в отличие от газовой постоянной R в левой части).

Таким образом, мы получили уравнение Кельвина для выпуклой поверхности, т. е. в случае жидкости – для несмачивания ею стенок капилляра (например, капля в воздухе, имеющая положительную кривизну).

Очевидно, что величина $\frac{2\sigma\bar{V}}{R_{кр}} > 0$, поэтому и левая часть уравнения (18.14) положительна, а это значит, что для выпуклой поверхности

$$\frac{P^*}{P_o} > 1.$$

Следовательно, в состоянии равновесия давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью P^* будет больше, чем давление над плоской P_o . Это значит, что конденсация паров над выпуклой поверхностью затруднена, т. е. будет происходить при бóльших давлениях, чем давление насыщенного пара при данной T . Причем, чем меньше радиус кривизны R , тем больше давление, при котором начнется конденсация пара.

Для смачивания, т. е. для жидкости с вогнутой поверхностью, капиллярное давление уменьшает внутреннее давление под искривленной поверхностью, и поэтому $\Delta\mu_{ж}$, полученное из уравнения (18.6), будет равно

$$\Delta\mu_{ж} = -\frac{2\sigma\bar{V}}{R_{кр}}.$$

Следовательно, **уравнение Кельвина** (18.14) для вогнутой поверхности примет вид

$$RT \ln \frac{P^*}{P_o} = -\frac{2\sigma\bar{V}}{R_{кр}} \quad (18.15)$$

или

$$RT \ln \frac{P_o}{P^*} = \frac{2\sigma\bar{V}}{R_{кр}}. \quad (18.16)$$

Очевидно, что в этом случае $P_o > P^*$, т. е. давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью будет меньше, чем над плоской. Это значит, что конденсация паров над ней будет происходить при меньшем давлении, чем давление насыщенного пара при данной T .

Уравнение Кельвина для вогнутой поверхности ((18.15) или (18.16)) объясняет важное природное явление – *капиллярную конденсацию*,

т. е. конденсацию паров, происходящую, например, в устьях пор почвы или в углублении листьев растений и т. п. Поэтому уравнение Кельвина называют **уравнением капиллярной конденсации**.

Явление капиллярной конденсации, наряду с капиллярным поднятием жидкости, имеет жизненно важное значение для питания растений (и всего растительного мира), позволяет сохранять почву влажной даже в засушливую погоду.

Уравнения (18.14) и (18.15) можно объединить, записав

$$RT \ln \frac{P^*}{P_o} = \pm \frac{2\sigma \bar{V}}{R_{кр}}. \quad (18.17)$$

Из уравнения Кельвина (18.17) следует, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью P^* зависит не только от кривизны поверхности $\left(\frac{1}{R_{кр}}\right)$, но и от величины поверхностного натяжения самой жидкости $\sigma_{ж-г}$ и ее молярного объема \bar{V} . В частности, для сферической поверхности, например, или капли, давление паров над ней тем больше, чем больше $\sigma_{ж-г}$ и \bar{V} [10, 12].

§ 21. Научно-практическое значение уравнения Кельвина

Неоценимое значение уравнения Кельвина состоит в том, что оно универсально: его можно использовать, независимо от природы или агрегатного состояния граничащих фаз!

Например, в частице любой фазы с положительной кривизной химический потенциал вещества будет больше, чем для частиц с более плоской поверхностью. Это значит, что положительная кривизна поверхности делает систему (вещество) термодинамически более неустойчивой, а значит – более реакционноспособной [10, 13].

Интересно, что уравнение, подобное (18.17), можно получить и в случае твердых частиц в жидкости. Например, для химического потенциала растворенного в жидкости вещества над плоской поверхностью его нерастворившихся частиц можно записать

$$\mu = \mu_o + RT \ln c_o \quad (18.18)$$

и над искривленной

$$\mu^* = \mu_o^* + RT \ln c^*. \quad (18.19)$$

Если твердые частицы имеют сферическую форму, то, как и для капли, получаем

$$RT \ln \frac{c^*}{c_o} = \frac{2\sigma \bar{V}}{R_{кр}}, \quad (18.20)$$

где c_o – растворимость вещества при данной T (растворимость над плоской поверхностью, т. е. обычная растворимость, данная в таблицах);

c^* – растворимость над выпуклой поверхностью частицы.

Как видно из уравнения (18.20), с увеличением дисперсности (уменьшением $R_{кр}$) растет и растворимость c^* и, поскольку увеличивается величина μ^* , увеличивается и реакционная способность вещества.

Замечательным примером иллюстрации этого явления служит тот факт, что обычное золото не растворяется даже в «царской водке», а коллоидное золото с размером частиц $d \approx 10^{-9} - 10^{-7}$ м легко растворяется даже в разбавленной HCl.

Из сказанного следует, что растворимость зависит от знака кривизны. Так, для частиц, имеющих положительную кривизну (выпуклая поверхность), с уменьшением радиуса кривизны R растворимость c^* будет расти (см. (18.20)). Для частиц с отрицательной кривизной (вогнутой поверхностью) уравнение (18.20) переписывается по аналогии с уравнением (18.16):

$$RT \ln \frac{c_o}{c^*} = \frac{2\sigma \bar{V}}{R_{кр}} \quad (18.21)$$

и, следовательно, с уменьшением радиуса кривизны $R_{кр}$ растворимость c^* будет падать. Это означает, что неровная поверхность твердого вещества в растворе со временем становится более ровной: участки поверхности с положительной кривизной будут иметь тенденцию к растворению, а участки с отрицательной – «наращиваться».

Тема: АДсорбЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 22. Общая характеристика сорбционных процессов

Процесс поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами либо жидкостями носит общее название – **сорбция**.

Сорбция может протекать по разным механизмам, и нужно различать два ее основных вида: абсорбцию и адсорбцию [10–15].

Абсорбция – это поглощение газа (пара) *всем объемом* твердого или жидкого вещества (абсорбента). Распространение молекул газа в твердой или жидкой фазе происходит за счет диффузии. В твердых веществах ее скорость очень мала и ограничена размерами пор. Для установления равновесия требуется значительное время. Известно, что повышение температуры ускоряет ход абсорбции (примерами абсорбции могут служить поглощение CO_2 и NH_3 водой, H_2 и других газов палладием).

Адсорбция – это самопроизвольное концентрирование вещества *на границе раздела фаз* (на твердой или жидкой поверхности) или самопроизвольное перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

Адсорбент – вещество, на поверхности которого протекает адсорбция. Адсорбент может быть твердым или жидким и обладает более высоким поверхностным натяжением, чем адсорбируемое вещество. Адсорбируемое вещество, или **адсорбат**, может находиться в любом агрегатном состоянии.

На механизм адсорбции и ее закономерности влияют природа адсорбата и адсорбента, энергетические и химические свойства поверхности последнего, наличие или отсутствие в ней пор, а при их наличии – форма и размеры, а также многое др.

Различают следующие основные виды адсорбции:

- **моно- и полимолекулярная** (в зависимости от толщины адсорбционного слоя);
- **физическая и химическая** (в зависимости от характера связей между адсорбатом и адсорбентом);
- **молекулярная и ионная** (в зависимости от вида адсорбируемых частиц).

Во всех случаях *адсорбция – процесс самопроизвольный, так как приводит к снижению избыточной поверхностной энергии адсорбента* (т. е. к снижению его поверхностного натяжения σ).

Существуют различные теории, описывающие процессы адсорбции в зависимости от ее разновидностей. Наиболее простыми с точки зрения механизма и математического описания являются теории мономолекулярной адсорбции – теория Гиббса и теория Лэнгмюра. Обе основаны на положении о том, что адсорбция заканчивается образованием мономолекулярного слоя из молекул адсорбата (это, в частности, имеет место при адсорбции на границе ж – г и т – ж).

АДСОРБЦИЯ НА ЖИДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

§ 23. Поверхностное натяжение чистой жидкости

Как известно, величина поверхностного натяжения σ характеризует работу обратимого процесса образования единицы новой поверхности: $\sigma = A$, если $\Delta S = 1$ (см. § 7). В процессе этой работы разрушаются связи между молекулами внутри фазы (когезионное взаимодействие), и поэтому чем они прочнее, тем больше величина A , т. е. поверхностное натяжение σ на границе данной фазы со средой.

Поверхностное натяжение чистой жидкости зависит от разных факторов [12–14]. Среди них:

- *природа самой жидкости*. Например, для жидкостей, граничащих с газом (воздухом), очевидно, что $\sigma_{\text{полярная жидкость}} > \sigma_{\text{неполярная жидкость}}$. Так, для полярной и неполярной жидкостей, соответственно, имеем: $\sigma_{\text{Hg-газ}} = 471,6 \text{ мДж/м}^2$, а $\sigma_{\text{CH}_3\text{Cl-газ}} = 27,7 \text{ мДж/м}^2$;

- *природа граничащей фазы*. Для одной и той же жидкости j_1 поверхностное натяжение на границе с воздухом будет иным, чем на границе, например, с другой жидкостью j_2 . Значит, $\sigma_{j_1-\text{г}} \neq \sigma_{j_1-j_2}$, при этом чем больше взаимодействие между фазами, т. е. выше скомпенсированность межмолекулярных связей, тем меньше избыточная энергия или σ ;

- *температура*. С увеличением температуры увеличивается интенсивность теплового движения молекул, из-за чего ослабляются межмолекулярные связи и уменьшается величина σ (рис. 18.1). Поэтому температурный коэффициент поверхностного натяжения любой чистой жидкости имеет отрицательное значение:

$$\left(\frac{d\sigma}{dT} \right) < 0.$$

Для большинства неполярных жидкостей эта зависимость линейная, но для некоторых веществ могут наблюдаться отклонения. (Часто ими можно пренебречь, так как величина $\left(\frac{d\sigma}{dT} \right)$ слабо зависит от температуры). При достижении критической температуры $T_{\text{крит}}$ исчезает межфазная граница (исчезает различие между жидкостью и паром) и поэтому $\sigma = 0$.

Именно Д. И. Менделеев определил $T_{\text{крит}}$ как температуру, при которой σ на границе данной жидкости с ее насыщенным паром обращается в ноль, и при этом, соответственно, исчезает

поверхность раздела между фазами. Определение критической температуры по Менделееву соответствует выражению $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = 0$.

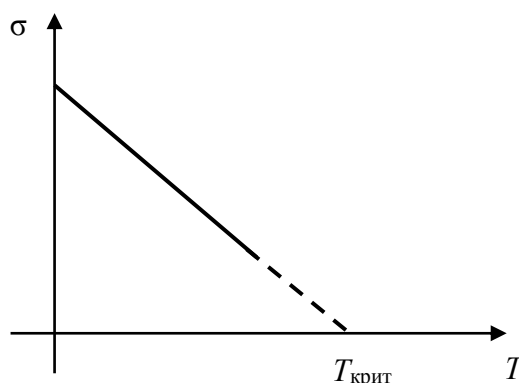


Рис. 18.1. Общий вид температурной зависимости поверхностного натяжения чистой жидкости

- *природа и концентрация растворенного вещества.* Растворенное вещество может существенно влиять на поверхностное натяжение чистой жидкости (растворителя) и менять ее свойства.

§ 24. Поверхностное натяжение растворов

В зависимости от природы растворенного вещества его молекулы (или ионы) определенным образом распределяются по объему растворителя: одни могут концентрироваться на поверхности (на границе ж – г), а другие – в объеме. Данный факт существенным образом влияет на величину σ раствора. Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества $\sigma = \sigma(c)$ при данной температуре называется *изотермой поверхностного натяжения*.

Рассмотрим влияние некоторых веществ на поверхностное натяжение полярных жидкостей, например воды. По своему влиянию на σ_0 воды вещества делят на три класса (или типа): *поверхностно-активные вещества* (ПАВ), *поверхностно-неактивные вещества* (ПНВ) и *поверхностно-инактивные вещества* (ПИВ). Каждому из них соответствует свой вид изотермы поверхностного натяжения (рис. 18.2).

С характеристикой и свойствами каждого класса веществ следует ознакомиться в источниках [12–14 и др.]. Отметим, что в процессе растворения в воде ПАВ и ПИВ мы имеем дело с концентрированием вещества в определенной части системы (раствора), т. е. с *адсорбцией*.

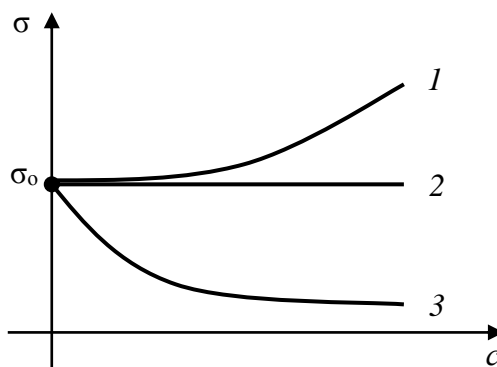


Рис. 18.2. Вид изотерм поверхностного натяжения:
 1 – для ПИВ; 2 – для ПНВ; 3 – для ПАВ
 (σ_0 – поверхностное натяжение чистой H_2O)

Причем, в случае ПАВ – это положительная адсорбция, так как вещество концентрируется в поверхностном слое на границе ж – г, а в случае ПИВ – отрицательная, так как вещество (точнее его ионы) концентрируется в глубине фазы.

§ 25. Краткая характеристика ПАВ

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют вещества, снижающие поверхностное натяжение или избыточную поверхностную энергию растворителя. Их значение для практики и химической технологии трудно переоценить. По отношению к воде или полярным растворителям такими свойствами обладают органические вещества, молекулы которых имеют дифильное строение: это значит, что молекула ПАВ содержит полярную и неполярную части.

Дифильную молекулу обозначают символом $\text{---}\bigcirc$, где черта « --- » означает неполярную часть, т. е. углеводородный радикал, а « \bigcirc » – функциональную группу, включающую электрофильные атомы N, O, S и др.

Все ПАВ делятся на две группы (по классификации Ребиндера): *истиннорастворимые* (низкомолекулярные, содержащие менее 8–10 атомов C в цепочке) и *коллоидные* (содержащие более 8–10 атомов C).

Первые достаточно хорошо растворимы в воде и образуют истинные растворы вплоть до концентраций, при которых раствор становится насыщенным, и происходит его расслоение или выпадение осадка (образуется две макрофазы).

Коллоидные ПАВ при определенных концентрациях образуют коллоидные или мицеллярные растворы. Последние представляют дисперсные системы, в которых частицами дисперсной фазы являются мицеллы или агрегаты, образованные молекулами ПАВ, а дисперсионной средой выступает истинный раствор этого же ПАВ. Коллоидные ПАВ в соответствии с их способностью к диссоциации делятся на ионогенные и неионогенные. Коллоидные ПАВ широко используются в быту и промышленности, так как обладают целым рядом интересных и практически важных свойств (см. далее лекцию 31, а также источник [14]).

Одной из важнейших характеристик любого ПАВ является величина его *поверхностной активности g (гиббс)*. **Поверхностная активность g количественно характеризует способность ПАВ снижать поверхностное натяжение данной жидкости.**

С увеличением длины углеводородного радикала растет и величина поверхностной активности. Правило Дюкло – Траубе и способы вычисления g см. в источниках литературы [10, 13, 14].

Следует отметить, что правило Дюкло – Траубе справедливо только для полярных растворителей при комнатной температуре.

При температурах, выше комнатной, отношение $\frac{g_{n+1}}{g_n} \neq 3,2$ и стремится к 1, так как с повышением температуры различие в величине g для гомологов уменьшается: происходит десорбция вещества с поверхности.

Для растворов этих же веществ в неполярных растворителях правило «обращается»: с увеличением длины углеводородного радикала растворимость дифильных молекул возрастает, т. е. поверхностная активность снижается [10].

ТЕОРИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ГИББСА И ЛЭНГМЮРА

§ 26. Адсорбционное уравнение Гиббса

Особенностью жидкой поверхности является то, что молекулы поверхностного слоя подвижны, а поверхностное натяжение, или удельная поверхностная энергия, обусловленная нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия, по всей площади поверхности раздела «жидкость – газ» одинакова. Это значит, что поверхность жидкости геометрически и энергетически однородна.

Гиббс в конце XIX в. изучал поведение растворенного в жидкости вещества и доказал теоретически, что процесс установления равновесия сопровождается не выравниванием концентрации этого вещества между поверхностным слоем и объемной фазой, а наоборот, процессом, когда эти концентрации различаются, т. е. $c_i^{\text{пов}} \neq c_i^{\text{об}}$. Таким образом, мы встречаемся с удивительным процессом, в котором минимальное значение энергии системы достигается в результате концентрирования вещества либо в объеме, либо в поверхностном слое.

Этот замечательный результат адсорбционного процесса, предсказанный Гиббсом, позже был подтвержден экспериментами. Например, в водном растворе этилового спирта молекулы спирта самопроизвольно переходят из объемной фазы в поверхностный слой, снижая поверхностное натяжение σ на границе раздела (в поверхностном слое), и в состоянии адсорбционного равновесия в такой системе величина $c_i^{\text{пов}}$ спирта превышает его $c_i^{\text{об}}$.

Этот поверхностный избыток, или **адсорбция по Гиббсу «Г» (гамма)**, представляет собой избыток молей растворенного вещества в поверхностном слое, приходящийся на единицу площади, по сравнению с его количеством в таком же объеме в глубине фазы:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{\text{пов}} - n_i^{\text{об}}}{S} = \frac{(c_i^{\text{пов}} - c_i^{\text{об}})V}{S}, \quad (19.1)$$

где $n_i^{\text{пов}}$ и $c_i^{\text{пов}}$ – количество, моль, и концентрация i -го компонента, моль/л, в поверхностном слое;

$n_i^{\text{об}}$ и $c_i^{\text{об}}$ – количество, моль, и концентрация i -го компонента, моль/л, в объеме фазы;

S – площадь поверхности раздела фаз, м².

Если обозначить разность $(n_i^{\text{пов}} - n_i^{\text{об}})$ за поверхностный избыток вещества n_i^s , то выражение (19.1) можно переписать

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{S}. \quad (19.2)$$

Поскольку толщину адсорбционного слоя δ можно представить как отношение объема слоя к площади поверхности (V/S), то величину гиббсовской адсорбции можно записать

$$\Gamma_i = (c_i^{\text{пов}} - c_i^{\text{об}})\delta = c_i^s \delta, \quad (19.3)$$

где c_i^s – избыточная концентрация i -го компонента в поверхностном слое. Как следует из представленных выражений, размерность адсорбции может быть

$$[\Gamma_i] = \text{моль/м}^2 \text{ (кг/м}^2\text{)}.$$

В 1878 г. Гиббс теоретически обосновал количественную взаимосвязь между поверхностным избытком растворенного вещества, т. е. гиббсовской адсорбцией Γ , и изменением поверхностного натяжения раствора. Для разбавленных растворов неэлектролитов адсорбционное **уравнение Гиббса** имеет вид

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c_i}. \quad (19.4)$$

Уравнение (19.4) позволяет рассчитать мономолекулярную адсорбцию на границе раздела любых фаз. Например, если адсорбция происходит из газовой фазы, то вместо концентрации адсорбата c_i в (19.4) подставляют его давление p_i . Уравнение (19.4) было выведено из термодинамических соотношений при условии, что гиббсовская адсорбция растворителя очень мала [10–12, 14].

Следует отметить, что конечный *результат вычисления гиббсовской адсорбции по уравнению (19.4) не зависит от способа выражения концентрации*: размерность и численная величина Γ_i определяются размерностью величин σ и R . Например, если σ имеет размерность Дж/м², а $R = 8,314$ Дж/(моль · К), получим

$$[\Gamma] = \frac{(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}) \cdot (\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2})}{(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot \text{К} \cdot (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})} = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Важным моментом теории является то, что величина гиббсовской адсорбции может быть как положительной, так и отрицательной величиной, поскольку ее знак определяется знаком производной $\frac{d\sigma}{dc}$.

Это значит, что знак величины Γ_i зависит от способности растворенного вещества влиять на поверхностное натяжение жидкости σ .

§ 27. Экспериментальное вычисление величины адсорбции по Гиббсу

Простых методов экспериментального определения избытка растворенного вещества в поверхностном слое, т. е. непосредственно величины Γ_i , на подвижных границах раздела пока не существует. Однако на этих границах (граница ж – г или ж₁ – ж₂) с помощью различных методик может быть достаточно точно измерено поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ или $\sigma_{ж_1-ж_2}$. Поэтому для вычисления величины Γ по адсорбционному уравнению (19.4) достаточно знать экспериментальную зависимость $\sigma = f(c)$ для вычисления величины соответствующей производной $\frac{d\sigma}{dc}$ [10, 14].

Вспомним, что существуют три класса веществ в соответствии с их способностью влиять на поверхностное натяжения растворителя и, соответственно, три типа изотерм поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ их водных растворов.

Для ПАВ, которые концентрируются на поверхности раствора, имеем

$$\frac{d\sigma}{dc} < 0 \text{ и, следовательно, } \Gamma > 0.$$

Это значит, что адсорбция ПАВ – положительна, т. е. $n_i^{\text{пов}} > n_i^{\text{об}}$.

Для ПИВ, которые концентрируются в объеме фазы, производная будет положительной:

$$\frac{d\sigma}{dc} > 0 \text{ и, следовательно, } \Gamma < 0.$$

Это значит, что адсорбция ПИВ – отрицательна, т. е. $n_i^{\text{пов}} < n_i^{\text{об}}$.

И, наконец, есть вещества, практически не влияющие на поверхностное натяжение жидкости (ПНВ), для которых $\Gamma = 0$, так как $\frac{d\sigma}{dc} = 0$.

При этом величина производной $\frac{d\sigma}{dc}$ может быть рассчитана двумя способами: используя графическую зависимость $\sigma = f(c)$, т. е. изотерму поверхностного натяжения (дифференциальный метод), или с

использованием только табличных данных и вычисления $\frac{d\sigma}{dc}$ через конечную разность значений $\Delta\sigma$ и Δc (интегральный метод).

Рассмотрим первый способ. Чтобы рассчитать величину Γ_i для каждого из этих классов веществ при некоторой c_i , необходимо построить изотермы поверхностного натяжения и вычислить $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i}$ при заданной концентрации c_i (рис. 19.1).

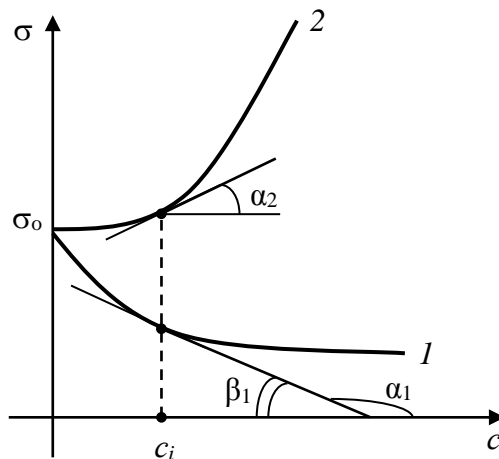


Рис. 19.1. Зависимость поверхностного натяжения от равновесной концентрации адсорбата в водном растворе:
1 – адсорбат ПАВ; 2 – адсорбат ПВ

Для вычисления производной необходимо в точке на изотерме, соответствующей данной c_i , провести касательную, как показано на рисунке, и тангенс угла наклона данной касательной будет искомой величиной. Для ПАВ (кривая 1) будем иметь

$$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i} = \operatorname{tg}\alpha_1 = -\operatorname{tg}\beta_1$$

и поэтому $\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT}(-\operatorname{tg}\beta_1)_{c_i}$, т. е. $\Gamma_i > 0$.

Для ПВ, которые увеличивают поверхностное натяжение растворителя, получим

$$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i} = \operatorname{tg}\alpha_2$$

и поэтому $\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT}(\operatorname{tg}\alpha_2)_{c_i}$, т. е. $\Gamma_i < 0$.

В соответствии с интегральным методом величину $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i}$ находят, используя табличные данные зависимости $\sigma = f(c)$. Тогда $\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}$. В этом случае величина концентрации адсорбата, при которой рассчитывается величина адсорбции, должна лежать в интервале $c_1 - c_2$.

§ 28. Типы изотерм адсорбции по Гиббсу

Графическая зависимость величины адсорбции от концентрации растворенного вещества (адсорбата) при $T = \text{const}$ называется *изотермой адсорбции*.

Изотермы гиббсовской адсорбции для трех указанных классов веществ будут иметь примерно следующий вид (рис. 19.2).

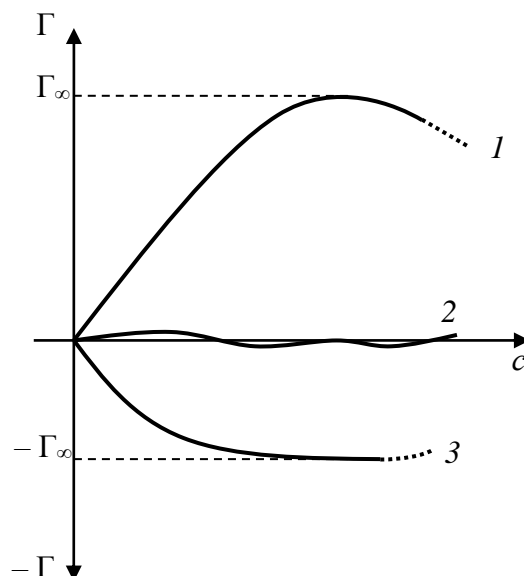


Рис. 19.2. Вид изотерм гиббсовской адсорбции:
1 – ПАВ; 2 – ПНВ; 3 – ПИВ

Предельное значение поверхностного избытка Γ_∞ для ПАВ соответствует такому состоянию, при котором на поверхности образуется плотный мономолекулярный слой из молекул ПАВ. Отметим, что после достижения Γ_∞ может наблюдаться некоторое уменьшение величины гиббсовской адсорбции. Это объясняется тем, что число молей (количество молекул ПАВ) на поверхности после ее насыщения уже не изменяется ($n^{\text{пов}} = \text{const}$), а в объеме с ростом $c_{\text{ПАВ}}$ в растворе про-

должна расти ($n^{\text{об}} \uparrow$). Очевидно, что в таком случае адсорбция по Гиббсу, или поверхностный избыток, определяемый по формуле (19.1), будет уменьшаться [10].

Предел, к которому стремится отрицательная адсорбция для ПИВ ($-\Gamma_{\infty}$), соответствует практически полному вытеснению молекул ПИВ (адсорбата) с поверхностного слоя молекулами растворителя ($n^{\text{пов}} \approx 0$). При этом концентрация ПИВ в объеме достигает некоторого предельного значения, соответствующего растворимости.

Наконец, концентрация ПИВ никак не влияет на величину поверхностного натяжения, поскольку эти вещества равномерно распределяются по объему, не проявляя склонности к концентрированию, т. е. к адсорбции.

Рассмотрим, как располагаются изотермы адсорбции для гомологов ПАВ. Очевидно, что поверхностный избыток для представителей гомологического ряда при одной и той же концентрации в растворе будет разным. Действительно, с увеличением длины радикала облегчается выход («выталкивание») молекул ПАВ на поверхность (см. правило Траубе), что приводит к росту величины Γ [11].

Например, для некоторых представителей карбоновых кислот имеем следующий характер зависимостей $\sigma = f(c)$ и $\Gamma = f(c)$ (см. рис. 19.3).

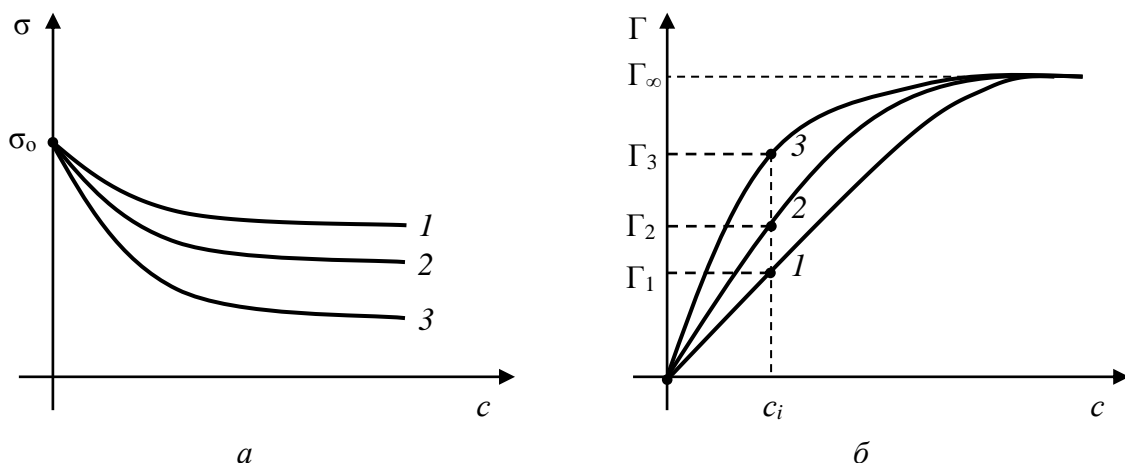


Рис. 19.3. Вид изотерм поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б) для представителей гомологического ряда карбоновых кислот (ПАВ):

1 – CH_3COOH (уксусная); 2 – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ (масляная);
3 – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ (валериановая). $\Gamma_3 > \Gamma_2 > \Gamma_1$

Было экспериментально установлено, что Γ_{∞} для всех членов гомологического ряда карбоновых кислот есть величина постоянная ($\approx 10^{-5}$ моль/м²). Этот факт позволил Лэнгмюру выдвинуть предположение, что только при определенной упаковке молекул ПАВ в адсорбции

онном слое может наблюдаться постоянство величины предельной адсорбции Γ_{∞} . Лэнгмюр впервые выдвинул идею относительно *структуры адсорбционного слоя*. Так, в разбавленном растворе молекулы ПАВ, ориентируясь на поверхности в соответствии с их полярностью, располагаются «плашмя» (рис. 19.4, а), в то время как в более концентрированных растворах они образуют сплошной монослой из плотно упакованных молекул – так называемый «часток Лэнгмюра» (рис. 19.4, б).

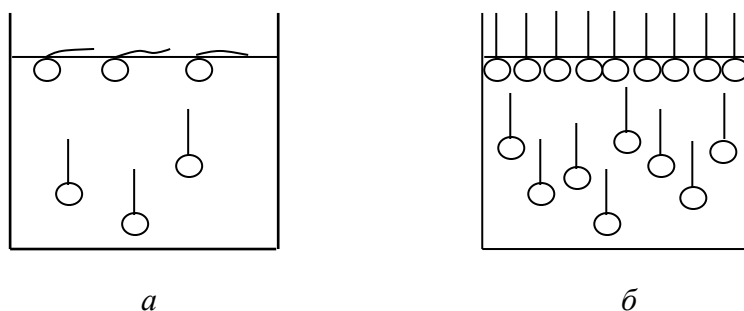


Рис. 19.4. Общий вид расположения дифильных молекул ПАВ на поверхности: а – разбавленный раствор; б – концентрированный раствор

Данная структура адсорбционного слоя позволила объяснить тот факт, что изменение длины цепи углеводородного радикала не влияет на площадь S_0 , занимаемую одной молекулой ПАВ в поверхностном слое и, следовательно, не изменяет числа молекул, которые могут адсорбироваться на поверхности. Учитывая выводы Лэнгмюра, становится очевидным, что S_0 определяется только размерами функциональной группы и для всех гомологов должна быть величиной постоянной ($S_0 = \text{const}$). В свою очередь толщина адсорбционного слоя фактически определяется длиной молекулы ПАВ.

Например, экспериментальные данные дают следующие значения S_0 : для спиртов $S_0 = 30 \text{ \AA}^2$, а для карбоновых кислот $S_0 = 20 \text{ \AA}^2$. Представления Лэнгмюра о структуре поверхностных слоев впоследствии были подтверждены рентгенографически.

Следует отметить, что уравнение адсорбции Гиббса с точки зрения термодинамики универсально, т. е. применимо для описания адсорбции на границе раздела любых фаз (не только ж – г или ж₁ – ж₂, но и т – г и т – ж) [10–12]. Однако ограниченность его использования для описания адсорбции на твердой поверхности обусловлена сложностью экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел. Поэтому область практического использования уравнения для вычислений поверхностных избытков ограничена системами,

для которых разными методами можно определять поверхностное натяжение σ [11, 12, 14].

§ 29. Адсорбционное уравнение Лэнгмюра

Для описания адсорбции на поверхности жидкой фазы (граница ж – г или ж₁ – ж₂) применяется также адсорбционное уравнение Лэнгмюра, которое получено им в 1917 г. при изучении адсорбции газов на твердой поверхности. Но, как и уравнение Гиббса, оно может быть использовано для описания мономолекулярной адсорбции на любой границе раздела фаз (основные положения его теории мономолекулярной адсорбции и вывод уравнения см. в источниках [13, 14]).

По Лэнгмюру, **величина адсорбции «a» показывает абсолютное количество молей адсорбата в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности** (в случае твердых адсорбентов – на единицу массы: см. далее). Адсорбцию по Лэнгмюру называют также **полной адсорбцией**:

$$a = \frac{n_i^{\text{пов}}}{S}, \text{ или } a = \frac{c_i^{\text{пов}} V}{S}. \quad (19.5)$$

Как видно из определения, адсорбция по Лэнгмюру может быть только положительной величиной, имеющей размерность моль/м² (в случае твердых адсорбентов – моль/г, см. § 32).

Уравнение мономолекулярной адсорбции было выведено Лэнгмюром из условия, что в состоянии адсорбционного равновесия скорости процессов адсорбции и десорбции равны. Уравнение позволяет рассчитать полную адсорбцию при данной равновесной концентрации адсорбата:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (19.6)$$

Уравнение содержит две константы: a_{∞} – *предельную адсорбцию, т. е. максимальное возможное число молей адсорбата, которое в виде мономолекулярного слоя может адсорбироваться на единице площади поверхности адсорбента*, и K – константу адсорбционного равновесия. Величина c – это равновесная концентрация адсорбата в растворе.

Особый смысл в уравнении имеет константа равновесия адсорбционного процесса « K ». При выводе адсорбционного уравнения [14] этой величиной было обозначено следующее отношение:

$$K = \frac{K_{\text{адс}}}{K_{\text{десорб}}},$$

где $K_{\text{адс}}$ и $K_{\text{десорб}}$ – соответственно константа скорости процесса адсорбции и константа скорости процесса десорбции. Величина K характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем больше величина K , тем сильнее это взаимодействие, т. е. выше сродство адсорбата к адсорбенту.

Графическая зависимость $a = a(c)$ представляет изотерму адсорбции по Лэнгмюру (рис. 19.5).

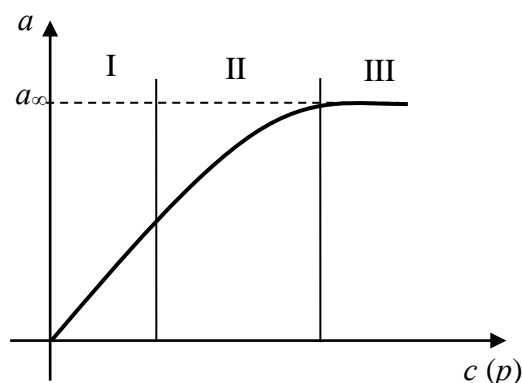


Рис. 19.5. Общий вид изотермы адсорбции по Лэнгмюру

Можно получить ее общий вид, анализируя уравнение (19.6). Действительно, в области малых концентраций, когда величина (Kc) намного меньше 1, уравнение (19.6) переходит в зависимость $a = a_{\infty}Kc$, что соответствует уравнению прямой типа $y = bx$ (область I на рис. 19.5). В области высоких концентраций адсорбата, когда величина (Kc) намного больше 1, уравнение (19.6) примет вид $a = a_{\infty}$, что соответствует условию $y = \text{const}$ (область III на рис. 19.5). Для области средних концентраций (область II) Фрейндлих получил эмпирическое уравнение, которое описывает параболическую зависимость общего вида $a = a_{\infty}Kc^{\frac{1}{n}}$ [10–12].

Для вычисления констант уравнение (19.6) приводят к линейному виду

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}Kc} \quad (19.7)$$

и, используя экспериментальные данные зависимости $a = a(c)$, строят график в координатах $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} \left(\frac{1}{c} \right)$, соответствующих уравнению (19.7).

Из последнего графически определяют величину $\frac{1}{a_{\infty}}$ экстраполяцией

прямой на ось «у» и величину $\frac{1}{a_{\infty}K}$ как тангенс уклона наклона прямой.

§ 30. Связь между величиной адсорбции по Гиббсу и адсорбции по Лэнгмюру

Вспомним, что обе теории описывают мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности, но *отличаются способом количественного описания этого процесса*. Различие в величине гиббсовской и лэнгмюровской адсорбции одного и того же вещества вытекает уже из самого определения адсорбции. Поскольку абсолютное значение количества адсорбата всегда больше избыточного, то следует ожидать, что величина a всегда будет больше Γ . Общий вид изотерм адсорбции представлен на рис. 19.6.

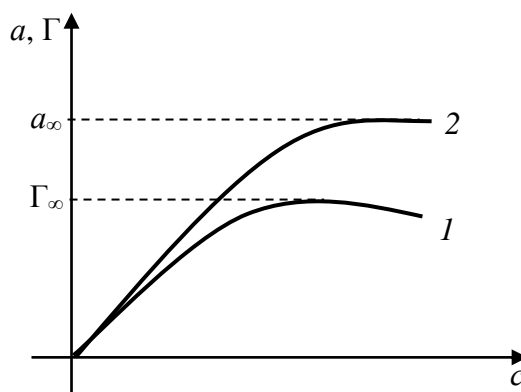


Рис. 19.6. Относительное расположение изотерм адсорбции ПАВ:
1 — по Гиббсу; 2 — по Лэнгмюру

Найдем связь между a и Γ . В соответствии с формулами, определяющими физический смысл адсорбции, имеем

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{\text{пов}} - n_i^{\text{об}}}{S} \text{ и } a_i = \frac{n_i^{\text{пов}}}{S}.$$

После преобразования первой формулы

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{\text{пов}}}{S} - \frac{n_i^{\text{об}}}{S}$$

получим

$$\Gamma_i = a_i - \frac{n_i^{\text{об}}}{S}.$$

Из последнего уравнения можно выразить величину полной адсорбции a_i , которая, как и следовало ожидать, будет больше величины избыточной Γ_i :

$$a_i = \Gamma_i + \frac{n_i^{\text{об}}}{S} = \Gamma_i + \frac{c_i^{\text{об}}V}{S}.$$

Если ввести в последнее уравнение величину толщины адсорбционного монослоя δ то можно переписать

$$a_i = \Gamma_i + c_i^{\text{об}}\delta,$$

где $\delta = \frac{V}{S}$ (V – объем адсорбционного монослоя; S – площадь его поверхности).

Очевидно, что при малых концентрациях ПАВ, когда его количество в объеме очень мало (практически все молекулы находятся на поверхности, т. е. $n_i^{\text{об}} \approx 0$), величины гиббсовской и лэнгмюровской адсорбции численно совпадают. При бóльших концентрациях адсорбата полная адсорбция будет больше избыточной: $a > \Gamma$ (см. рис. 19.6).

АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ

§ 31. Физическая и химическая адсорбция на твердых адсорбентах (граница т – г, т – ж)

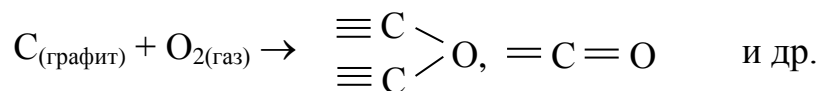
Твердая поверхность, в отличие от жидкой, может быть как однородной, так и нет. Различают геометрическую (присутствуют поры, трещины и т. д.), энергетическую (участки поверхности энергетически неравноценны) и химическую (поверхность отличается химическим составом) неоднородности. Это многообразие признаков накладывает свой отпечаток на механизм протекания адсорбции на твердой поверхности.

Для твердых адсорбентов адсорбцию удобно рассматривать как взаимодействие адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. В зависимости от характера этого взаимодействия различают *физическую* и *химическую адсорбцию* (хемосорбция). Выделим основные признаки протекания этих двух видов адсорбции (см. таблицу).

Сравнительные характеристики физической и химической адсорбций

Признак отличия	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Природа действующих сил	Силы Ван-дер-Ваальса	Химические
Тепловой эффект (экзопроцесс)	От 4 до 40 кДж/моль	Более 40 кДж/моль
Обратимость	Обратима	Необратима
Специфичность	Неспецифична к природе адсорбента	Специфична
Способность молекул адсорбата к перемещению	Локализованная или нелокализованная	Локализованная

Примером химической адсорбции может служить образование оксидной пленки на поверхности твердых тел. Например, на графите возможно образование так называемых оксидов Шилова:



Известно, что с увеличением T величина физической адсорбции уменьшается, поскольку увеличивается скорость процесса десорбции. Для хемосорбции, которая является по сути химическим взаимодействием (реакцией), с ростом T скорость увеличивается, подчиняясь законам кинетики [10–12].

§ 32. Адсорбция газов и паров на однородной твердой поверхности. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

В начале XX в. Лэнгмюр изучал адсорбцию газа на твердых адсорбентах и в 1917 г. сформулировал основные положения своей теории мономолекулярной адсорбции на однородной твердой поверхности (гладкие твердые адсорбенты). Он рассматривал твердую поверхность как эквипотенциальную, а сам процесс адсорбции считал физическим. Вывод адсорбционного уравнения был сделан при изучении адсорбции газа на твердой поверхности и основан на молекулярно-кинетических представлениях (основные положения и вывод уравнения см. в источниках [13, 14]).

В применении к твердой поверхности адсорбция по Лэнгмюру может быть рассчитана по уравнению

$$a = \frac{n_i^{\text{пов}}}{m}, \quad (20.1)$$

где a – абсолютное число молей адсорбата (моль/г, моль/кг), которое адсорбируется на поверхности единицы массы твердого адсорбента;

m – масса твердого адсорбента.

Можно записать и для предельной адсорбции (определение которой аналогично данному ранее – см. § 29):

$$a_{\infty} = \frac{n_{i,\infty}^{\text{пов}}}{m}. \quad (20.2)$$

Полученное Лэнгмюром адсорбционное уравнение для газового адсорбата (граница Γ – Γ) имеет вид

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (20.3)$$

где p – равновесное давление газового адсорбата. Вместе с этим и для газа, и для растворенного в жидкости вещества можно использовать уравнение, содержащее равновесную концентрацию адсорбата c (см. уравнение (19.6)):

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (20.4)$$

Определение констант уравнения a_{∞} и K проводят графически, как было показано в § 29.

Вспомним, что уравнение Лэнгмюра, как и уравнение Гиббса, является универсальным. Это значит, что его можно применять для

описания мономолекулярной адсорбции как на твердых адсорбентах (граница т – г, т – ж), так и на жидкой поверхности (граница ж – г, ж₁ – ж₂).

ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТЕОРИЯХ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ (начало)

§ 33. Особенности адсорбции на твердых адсорбентах с неоднородной твердой поверхностью

Уравнения Гиббса и Лэнгмюра применяются в том случае, если адсорбция происходит на эквипотенциальной поверхности и заканчивается образованием мономолекулярного слоя адсорбата. Образование монослоя может иметь место как при химической, так и при физической адсорбции в случаях, если:

а) адсорбция газа осуществляется при небольших давлениях и температурах выше критической ($T > T_{\text{крит}}$), т. е. в отсутствии его конденсации на поверхности;

б) при адсорбции из жидкой среды на границе т – ж, ж – г.

В отличие от жидкой, твердая поверхность, как правило, является неоднородной не только геометрически, но и энергетически и химически. Поэтому мономолекулярный адсорбционный слой, как правило, не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию адсорбента. Влияние адсорбционных сил распространяется на большие расстояния, и образуются 2-й, 3-й и т. д. адсорбционные слои. Это значит, что имеет место *полимолекулярная адсорбция*. Она *реализуется, когда газы и пары адсорбируются при температурах, ниже критической*, т. е. когда становится возможной конденсация их молекул на поверхности адсорбента.

Изотерма полимолекулярной адсорбции имеет более сложный вид, чем для мономолекулярной (см. рис. 20.1).

Как видно из рисунка, изотерма полимолекулярной адсорбции не имеет предела, так как при достижении газом (паром) при данной температуре давления насыщенного пара p_s происходит конденсация его молекул, т. е. образование полимолекулярных слоев на поверхности адсорбента.

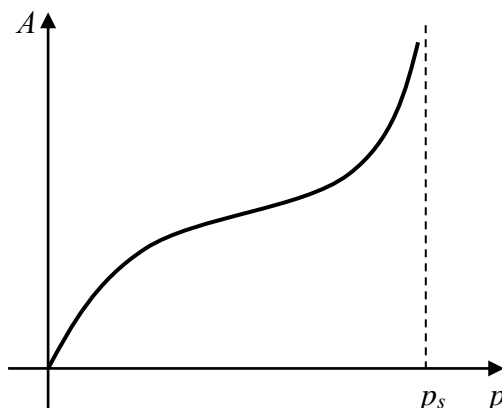


Рис. 20.1. Общий вид изотермы полимолекулярной адсорбции:
 p – равновесное давление адсорбата; p_s – давление насыщенного пара адсорбата при данной температуре

Выделяют два основных случая реализации полимолекулярной адсорбции:

1) на поверхности нет активных центров (все центры энергетически равноценны) и адсорбционные силы действуют на расстоянии значительно большем, чем размер молекулы адсорбата;

2) на поверхности адсорбента есть активные центры, но каждая адсорбированная молекула, в свою очередь, может стать новым активным центром для адсорбции последующих молекул адсорбата.

Первый случай описывается потенциальной теорией адсорбции Поляни (1915 г.), а второй вариант рассматривается теорией БЭТ (создали С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер, 30–40 гг. XX в.).

§ 34. Потенциальная теория Поляни

Первые попытки получить уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции были сделаны еще Лэнгмюром, но основные положения и разработка теории принадлежит Поляни [10, 12].

Главными положениями его теории являются:

- *адсорбция идет на всей поверхности*, т. е. на ней нет активных центров (рис. 20.2);

- адсорбент с адсорбатом взаимодействует посредством физических сил, и эти *адсорбционные силы образуют* непрерывное силовое, или так называемое *потенциальное поле*. При этом адсорбционные силы действуют на расстояниях, больших, чем размеры одной молекулы. (Считается также, что силы сцепления по вертикали \updownarrow сильнее, чем между молекулами в одной плоскости \leftrightarrow);

- все адсорбированное вещество переходит в конденсированное состояние, поэтому можно говорить о *существовании у поверхности адсорбента* некоего *адсорбционного объема* V , который заполняется адсорбатом;
- *адсорбционные силы не зависят от температуры*, т. е. при изменении температуры адсорбционный объем не изменяется;
- *количественной характеристикой* интенсивности действия потенциального поля является *адсорбционный потенциал* ϵ .

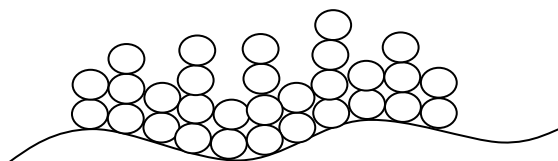


Рис. 20.2. Общий вид образования полимолекулярного слоя из молекул адсорбата на поверхности адсорбента в соответствии с теорией Поляни

Теория Поляни не дает математического выражения для вычисления величины адсорбции в явном виде, но позволяет оценивать интенсивность адсорбционного взаимодействия по величине адсорбционного потенциала ϵ . В соответствии с теорией интенсивность потенциального поля (адсорбционных сил) максимальна у поверхности и уменьшается по мере удаления от нее.

Физический смысл ϵ заключается в том, что он **численно равен изотермической работе по сжатию 1 моль адсорбата от давления p до давления насыщения p_s** , при котором начинается конденсация:

$$\epsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}, \quad (20.5)$$

где p – равновесное давление пара адсорбата в присутствии адсорбента (над его поверхностью);

p_s – давление насыщенного пара адсорбата при данной температуре (табличное значение). Величина ϵ имеет размерность Дж/моль.

Адсорбированный (жидкий) адсорбат занимает на поверхности определенный адсорбционный объем V , который рассчитывается по формуле

$$V = AV_m, \quad (20.6)$$

где A – **величина полимолекулярной адсорбции, численно равная количеству моль жидкого адсорбата, которое адсорбировалось (сконденсировалось) на 1 г адсорбента (моль/г)**;

V_m – молярный объем жидкого адсорбата ($\text{м}^3/\text{моль}$).

Молярный объем может быть рассчитан по формуле

$$V_m = \frac{M}{\rho_{\text{ж}}},$$

где M – молярная масса жидкого адсорбата;

$\rho_{\text{ж}}$ – его плотность.

Уточним размерность V : (моль/г)·(м³/моль) = (м³/г).

Следует отметить, что величина адсорбционного объема зависит от давления газа, находящегося над твердой поверхностью: чем больше давление p , тем больший объем будет «занят» молекулами жидкого адсорбата. Очевидно, что на расстоянии, где $\varepsilon = 0$ (т. е. $p = p_s$), величина $V = V_\infty$ (см. рис. 20.3).

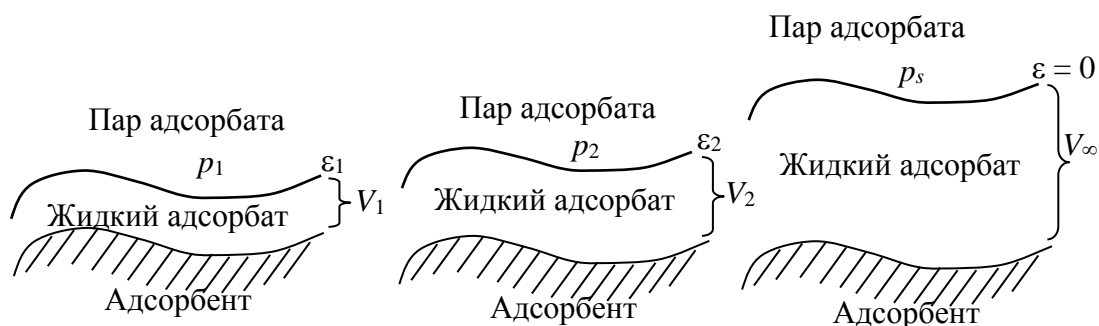


Рис. 20.3. Общий вид изменения адсорбционного потенциала ε по мере удаления от поверхности адсорбента (на поверхности $\varepsilon = \max$)

Поляни предложил для характеристики процесса полимолекулярной адсорбции вместо изотермы адсорбции $A = A(p / p_s)$ использовать графическую зависимость величины адсорбционного потенциала ε от адсорбционного объема V :

$$\varepsilon = \varepsilon(V). \quad (20.7)$$

Такая кривая называется потенциальной кривой адсорбции или *характеристической кривой*.

Для получения характеристической кривой используют построенную на основании экспериментальных данных изотерму адсорбции в координатах $A = A(p / p_s)$. Каждой точке этой изотермы адсорбции соответствуют определенные значения A_i и p_i / p_s , которые позволяют рассчитать значения V_i и ε_i соответственно по формулам (20.6) и (20.5). Получив для разных значений величины адсорбции эти характеристики, можно построить зависимость адсорбционного потенциала ε_i от объема адсорбата V_i на данном адсорбенте при данной T .

Характеристическая кривая представлена на рис. 20.4.

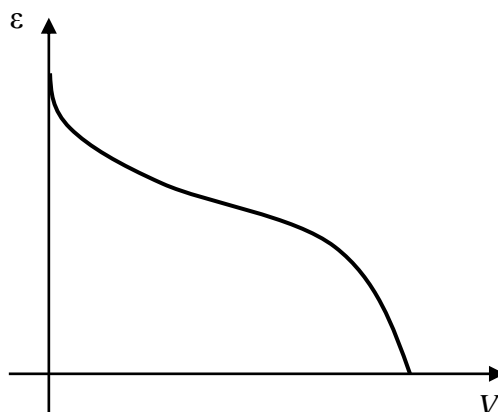


Рис. 20.4. Вид характеристической кривой полимолекулярной адсорбции

Действительно, при $p_i \rightarrow 0$ величина $A_i \rightarrow 0$, и, учитывая формулы (20.5) и (20.6), получим, что $V_i \rightarrow 0$, а $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\max}$. В случае же, если $p_i \rightarrow p_s$, величина $A_i \rightarrow A_{i, \max}$ и тогда $V_i \rightarrow V_{i, \infty}$, а $\varepsilon \rightarrow 0$.

§ 35. Свойства характеристических кривых и их практическое применение

Характеристическая кривая имеет два важных свойства [10, 12, 13].

Температурная инвариантность. Это значит, что адсорбционный потенциал не зависит от температуры:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)_V = 0. \quad (20.8)$$

Следовательно, при любых температурах интенсивность потенциального поля на одном и том же расстоянии от поверхности будет одинакова или *для одного и того же адсорбата на данном адсорбенте каждому ε соответствует строго определенное значение адсорбционного объема V независимо от температуры.*

Таким образом, для данного адсорбата на данном адсорбенте может быть только одна единственная характеристическая кривая. На практике это означает, что все семейство изотерм адсорбции для данного адсорбата ложится на одну характеристическую кривую, т. е.

$$\varepsilon_{T_1} = \varepsilon_{T_2} = \dots \quad (20.9)$$

и

$$V_{T_1} = V_{T_2} = \dots \quad (20.10)$$

Поэтому, имея, например, изотерму адсорбции при T_1 (рис. 20.5, а) можно построить изотерму адсорбции при T_2 (рис. 20.5, б). Для этого поступают следующим образом: на изотерме при T_1 произвольно выбирают точки, из которых определяют p_i и соответствующее ему A_i (рис. 20.5, а).

Например, возьмем произвольные значения p_1 и соответствующее ему A_1 . Воспользуемся свойством инвариантности характеристической кривой, т. е. условиями (20.9) и (20.10). Обозначим при новой T_2 искомые значения p_2 и A_2 . Тогда, учитывая условие (20.10), запишем для двух температур

$$A_1(V_m)_1 = A_2(V_m)_2,$$

откуда рассчитываем величину адсорбции при T_2 :

$$A_2 = \frac{A_1(V_m)_1}{(V_m)_2}. \quad (20.11)$$

Значения молярных объемов при разных температурах будут отличаться из-за различия в плотностях жидкого адсорбата.

Для вычисления p_2 воспользуемся условием (20.9), а именно:

$$RT_1 \ln \frac{p_{s,1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{s,2}}{p_2}.$$

После преобразования последнего равенства получим выражение

$$\left(\frac{p_{s,1}}{p_1} \right)^{\frac{T_1}{T_2}} = \frac{p_{s,2}}{p_2},$$

из которого рассчитаем p_2 :

$$p_2 = p_{s,2} \left(\frac{p_1}{p_{s,1}} \right)^{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (20.12)$$

Отметим, что в последнем уравнении T_1 нам известна, T_2 мы задаем, а значения давления насыщенного пара нашего газового адсорбата при соответствующих температурах $p_{s,1}$ и $p_{s,2}$ смотрим в справочнике. Рассчитанное значение A_2 для соответствующего p_2 наносим на рис. 20.5, б.

Далее, вновь взяв из изотермы при T_1 другие p_1^* и A_1^* по такой же схеме, пользуясь (20.11) и (20.12), рассчитываем p_2^* и A_2^* при T_2 и наносим на рис. 20.5, б и т. д.

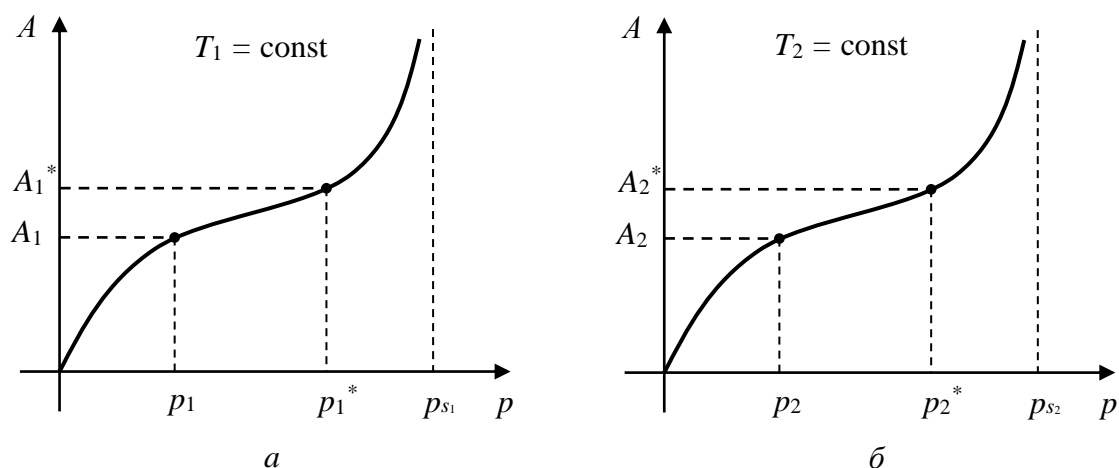


Рис. 20.5. Изотермы полимолекулярной адсорбции:
 а – полученная экспериментально при T_1 ; б – рассчитанная для T_2
 из условия инвариантности характеристической кривой

Аффинность (подобие). Эта важная особенность характеристических кривых была обнаружена Дубининым. Она заключается в том, что *характеристические кривые для одного и того же адсорбента, но разных адсорбатов при всех значениях адсорбционных объемов (объемов адсорбата в поверхностном слое) находятся в постоянном отношении, которое выражается коэффициентом аффинности β* :

$$\beta = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right)_{V_i}, \quad (20.13)$$

где ε_1 – адсорбционный потенциал для одного адсорбата;

ε_2 – адсорбционный потенциал для другого адсорбата (на одном и том же адсорбенте), рис. 20.6.

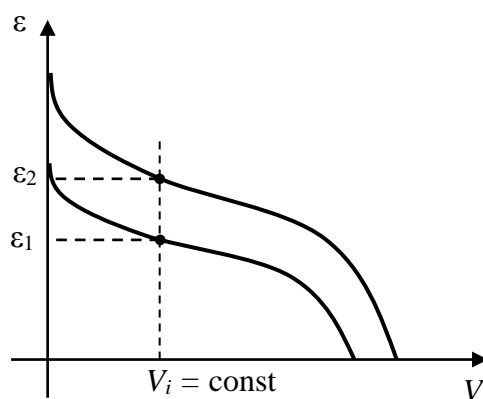


Рис. 20.6. Иллюстрация аффинности характеристических кривых:
 ε_1 – адсорбционный потенциал для одного адсорбата;
 ε_2 – адсорбционный потенциал для другого адсорбата при $V = V_i = \text{const}$

Используя указанные свойства характеристической кривой, можно решать следующие задачи:

- **построить изотерму адсорбции исследуемого адсорбата при любой температуре на данном адсорбенте.** Для этого необходимо иметь изотерму адсорбции для известного адсорбата на данном адсорбенте, пользуясь которой можно сначала построить характеристическую кривую его адсорбции, а затем, зная β для данного адсорбента, построить такую же кривую для исследуемого адсорбата. Далее, используя полученную характеристическую кривую для исследуемого адсорбата, рассчитать и построить его изотерму адсорбции при любой температуре (на том же адсорбенте);

- **рассчитать коэффициент аффинности β .** Для этого достаточно знать лишь одно значение A_i при каком-либо значении равновесного давления пара p_i исследуемого адсорбата. Эти значения позволяют вычислить величину адсорбционного объема V_i исследуемого адсорбата и соответствующего ему адсорбционного потенциала ε_i на данном адсорбенте. Затем, пользуясь уже имеющейся характеристической кривой для известного адсорбата, вычисляют коэффициент β по уравнению (20.13) для двух данных адсорбатов (при одном и том же адсорбционном объеме).

Как отмечалось выше, потенциальная теория Поляни не дает аналитического выражения для вычисления величины полимолекулярной адсорбции (нет уравнения изотермы адсорбции), а только термодинамическое описание адсорбции. Причем экспериментальные исследования показали, что эта теория хорошо описывает как моно-, так и полимолекулярную физическую адсорбцию газов и паров на непористой поверхности твердых адсорбентов, которая отличается резкой *энергетической* неоднородностью. (Теория Поляни лежит в основе современной теории адсорбции объемного заполнения пор).

Теория может быть использована для изучения адсорбции паров тех веществ, которые легко конденсируются при обычных температурах: H_2O , C_6H_6 , спиртов, NH_3 и т. п., и не применима для описания адсорбции O_2 , N_2 , H_2 и других веществ, которые сжижаются при низких температурах.

К недостаткам теории можно отнести то, что она не позволяет определить основные параметры адсорбента, например его удельную поверхность. Но в этом случае мы можем применить либо теорию Лэнгмюра, либо теорию БЭТ (см. далее).

ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТЕОРИЯХ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ (окончание)

§ 36. Теория БЭТ

Для описания второго случая полимолекулярной адсорбции на твердых адсорбентах (см. § 33) используют теорию БЭТ (теория Брунауэра, Эммета и Теллера, 40-е гг. XX в.) [10–13].

Теория базируется на основных положениях теории Лэнгмюра, в частности на том, что:

- адсорбция идет не на всей поверхности, а только на *активных центрах*, причем эти центры, как и у Лэнгмюра, энергетически эквивалентны,

и добавляет:

- на поверхности адсорбента образуются «последовательные комплексы» адсорбционных центров с одной, двумя, тремя и т. д. молекулами адсорбата. Это значит, что *на одном активном центре образуются как бы цепочки из молекул адсорбата* (рис. 21.1);

- первый слой адсорбата образуется в результате ван-дер-ваальсовых сил притяжения между адсорбентом и адсорбатом, а во всех последующих слоях взаимодействие между молекулами в цепочке такое же, как при конденсации.

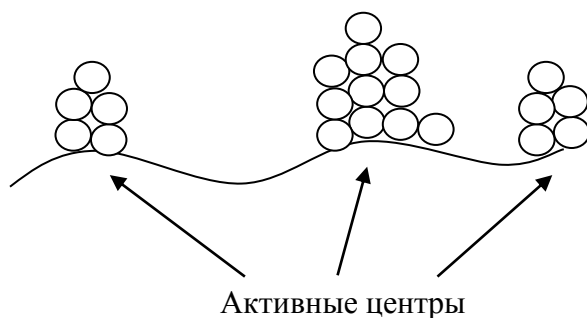
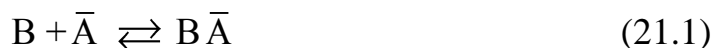
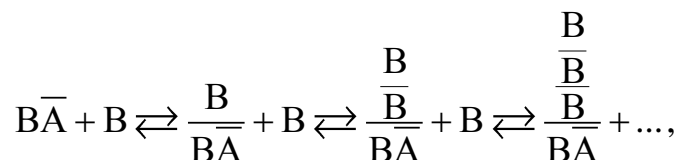


Рис. 21.1. Общий вид образования полимолекулярного слоя из молекул адсорбата на активных центрах поверхности адсорбента в соответствии с теорией БЭТ

Схематически этот процесс можно представить как



и далее



где \bar{A} – активный центр на поверхности адсорбента;

B – молекула адсорбата;

$\overline{B\bar{A}}$ – адсорбционный комплекс с одной молекулой адсорбата;

$\overline{B_2\bar{A}}$ – с двумя и т. д.

В соответствии с положениями теории каждый адсорбционный комплекс становится активным центром для адсорбции другой молекулы, а та, в свою очередь, для третьей и т. д. Из этого следует, что теория БЭТ предполагает возможность образования *последующих слоев адсорбата при незаконченном первом*. Это утверждение доказывается тем, что на экспериментальных изотермах (см. рис. 21.2, кр. 2) нет участка, отвечающего предельному заполнению монослоя.

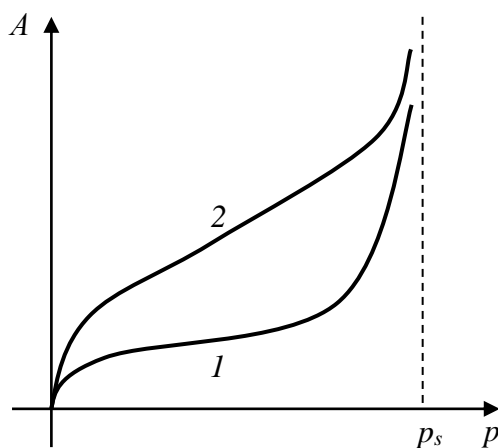


Рис. 21.2. Сравнительный вид изотерм полимолекулярной адсорбции:
1 – теория Поляни; 2 – теория БЭТ

Теория БЭТ дает сложное математическое выражение для вычисления величины полимолекулярной адсорбции A :

$$A = \frac{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}} \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (K_{\text{БЭТ}} - 1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (21.2)$$

где A – величина полной адсорбции, т. е. количество моль адсорбата, которое адсорбируется на поверхности 1 г адсорбента (моль/г);

a_∞ – величина, соответствующая предельной адсорбции (моль/г) по Лэнгмюру (для мономолекулярного слоя);

p – равновесное давление газового адсорбата (атм);

p_s – давление насыщенного пара адсорбата при данной температуре (атм);

$K_{\text{БЭТ}}$ – константа уравнения БЭТ, которая равна

$$K_{\text{БЭТ}} = \frac{K_p}{K_L}. \quad (21.3)$$

Константа уравнения БЭТ представляет собой отношение константы равновесия адсорбционного процесса K_p , характеризующей равновесие между адсорбатом и адсорбентом в первом слое (уравнение (21.1)), к величине K_L , которая является константой конденсации пара. В соответствии с уравнением (21.1) для K_p имеем

$$K_p = \frac{C_{AB}^-}{C_A^- C_B^-},$$

а для процесса конденсации можно записать

$$K_L = \frac{a_{\text{ж}}}{a_{\text{пар}}},$$

где $a_{\text{ж}}$ – активность вещества в жидком состоянии, в нашем случае жидкого адсорбата (для чистого вещества $a_{\text{ж}} = 1$);

$a_{\text{пар}}$ – активность вещества в состоянии насыщенного пара, в нашем случае насыщенного пара адсорбата (для пара активность равна давлению этого пара, т. е. $a_{\text{пар}} = p_s$).

Уравнение БЭТ при небольших давлениях ($p / p_s \ll 1$) переходит в уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$A = \frac{a_\infty K_{\text{БЭТ}} \frac{p}{p_s}}{1 + K_{\text{БЭТ}} \frac{p}{p_s}} = a_\infty \frac{Kp}{1 + Kp},$$

а при $p \rightarrow 0$ – в уравнение Генри:

$$a = a_\infty Kp.$$

Вид изотермы полимолекулярной адсорбции зависит от величины константы $K_{\text{БЭТ}}$. При большой $K_{\text{БЭТ}}$ ($K_p \gg K_L$), когда преобладает взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, имеем кр. 1 на рис. 21.3, а когда $K_{\text{БЭТ}}$ мало ($K_{\text{БЭТ}} \approx 2$ и менее) и преобладает взаимодействие

между молекулами адсорбата в цепочке, имеем кр. 2 на рис. 21.3. В первом случае кривая более пологая, т. е. одна и та же A для двух случаев достигается при разных p [13].

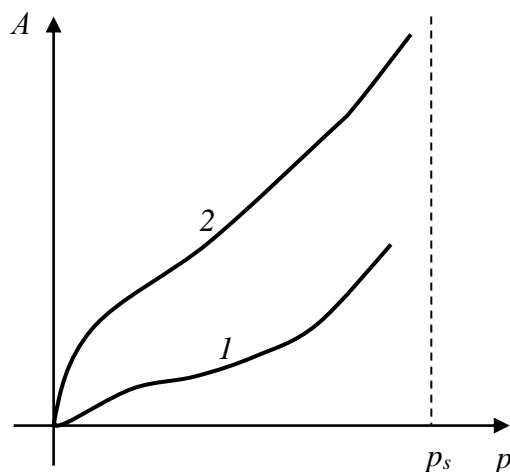


Рис. 21.3. Возможные виды изотерм полимолекулярной адсорбции теории БЭТ:
1 – $K_{\text{БЭТ}}$ велика; 2 – $K_{\text{БЭТ}} \approx 2$ и менее

Для нахождения констант a_∞ и $K_{\text{БЭТ}}$ в уравнении БЭТ выражение (21.2) приводят к линейному виду:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty K_{\text{БЭТ}}} + \frac{K_{\text{БЭТ}} - 1}{a_\infty K_{\text{БЭТ}}} \left(\frac{p}{p_s} \right).$$

Используя экспериментальные данные зависимости величины A от давления пара адсорбата p , строят график в координатах $\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = f(p/p_s)$, из которого графически определяют искомые константы [13].

К недостаткам теории БЭТ можно отнести то, что она не учитывает взаимодействие между «боковыми» цепочками молекул, а учитывает только взаимодействие по цепочке «вверх – вниз» (рис. 21.4).

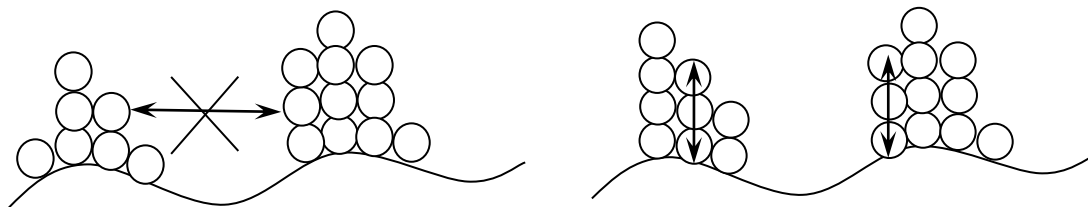


Рис. 21.4. Иллюстрация учета взаимодействия между молекулами адсорбата в адсорбционном слое в соответствии с представлениями теории БЭТ

При таком подходе нельзя строго говорить о K_L , так как ее использование подразумевает взаимодействие с ~ 12 ближайшими соседями в слое, а не только с двумя соседними по вертикали.

Теория БЭТ описывает адсорбцию на энергетически однородной поверхности, поэтому в получаемые результаты часто вносит искажения неоднородность поверхности (наличие на ней энергетически неравноценных центров).

И, наконец, уравнение БЭТ применимо только в интервале значений $0,05 < p / p_s < 0,3$, в котором предполагается отсутствие взаимодействия между цепочками адсорбированных молекул.

При $p / p_s > 0,3$ наблюдается большая степень заполнения, которая приводит к тому, что возникают боковые взаимодействия между молекулами, а это противоречит положениям теории. При $p / p_s < 0,05$ – малая степень заполнения, и на величину адсорбции сильно влияет энергетическая неоднородность поверхности.

Теория имеет большое практическое значение, поскольку с большой точностью позволяет определить удельную поверхность адсорбентов, катализаторов и других дисперсных материалов по известной формуле: $S_{уд} = a_{\infty} S_o N_A$ [10, 12]. При этом в качестве адсорбатов используют инертные газы (N_2 , Ar и др.), слабо взаимодействующие с поверхностью адсорбента. Для увеличения адсорбции этих газов ее проводят при низких температурах, откуда и название метода определения $S_{уд}$ – *метод низкомолекулярной адсорбции БЭТ*.

§ 37. Адсорбция на пористых твердых адсорбентах

Величина адсорбции зависит не только от энергетической однородности, но и от наличия пор или трещин на поверхности твердых адсорбентов, т. е. геометрической неоднородности.

Основной характеристикой пористых адсорбентов являются *пористость* Π и *размеры пор* [10–12].

Поритость показывает **долю пустот в структуре твердого тела**:

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{адсорбента}}} . \quad (21.4)$$

В соответствии с размерами пор (см. классификацию § 5) адсорбенты, как и любые пористые тела, делятся на следующие:

- *микропористые*, с размерами пор от 0,5 до 1,5 нм;

- *переходнопористые*, или *мезопористые*, с размерами пор в интервале 1,5–200,0 нм;

- *макропористые*, размеры пор которых превышают 200 нм.

Очевидно, что адсорбенты могут иметь поры самых разных размеров, а часто и формы. Поэтому указанные цифры относятся к максимальной доле пор (определяется из кривой распределения пор по радиусам). Отметим, что с уменьшением размера пор резко возрастает и удельная поверхность как важнейшая характеристика твердых адсорбентов. Так, для макропористых адсорбентов $S_{уд}$ составляет 0,5–2,0 м²/г, а для микропористых $S_{уд}$ возрастает до 500–1000 м²/г.

Представим схематически структуру пористого тела (рис. 21.5).

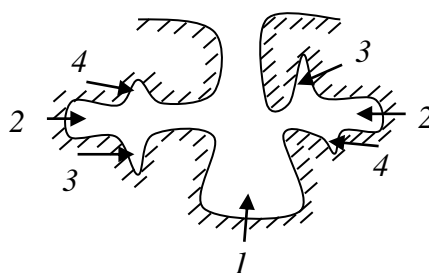


Рис. 21.5. Общий вид различных пор в структуре поверхностного слоя:

1 – макропоры; 2 – мезопоры;
3 – капиллярные мезопоры;
4 – микропоры адсорбента

Обратим внимание, что часть мезопор, размер которых составляет от 1,5 до 2,0 нм, часто называют *капиллярными*. Такое название обусловлено протекающими в них при адсорбции капиллярными явлениями.

Пористость не только резко увеличивает $S_{уд}$, но и влияет на механизм адсорбции. Рассмотрим его особенности.

Микропоры и *мезопоры* (с размером от 2–200 нм) не изменяют характер и механизм адсорбции. Для них, как и для непористых адсорбентов, наблюдается моно- или полимолекулярная адсорбция, физическая адсорбция или хемосорбция.

В таких адсорбентах поры намного больше адсорбированных молекул и стенки пор выглядят для молекул адсорбата как ровная поверхность. Примером названных адсорбентов являются: асбест, ткани, древесина, сухари, зефир и т. п.

В *мезопорах*, размер которых составляет менее 2 нм, адсорбция заканчивается капиллярной конденсацией. Сначала (рис. 21.6, а) в этих порах, которые называются капиллярными, образуется моно- или

полимолекулярный слой адсорбата. Затем происходит конденсация паров (рис. 21.6, б) при давлении p меньшем, чем давление насыщенного пара p_s над плоской поверхностью, т. е. при $p < p_s$.

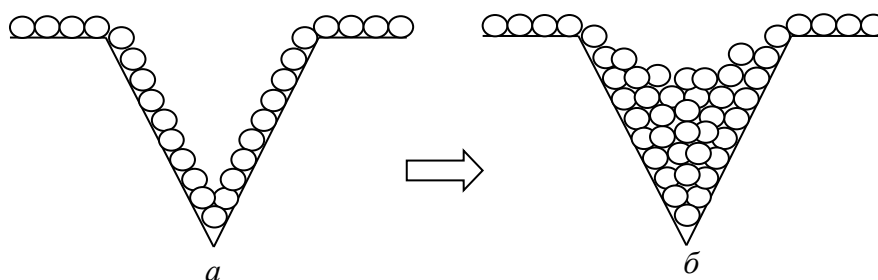


Рис. 21.6. Заполнение адсорбатом мезопоры:

a – образование моно- или полимолекулярного слоя адсорбата;
 $б$ – явление капиллярной конденсации с образованием вогнутого мениска

В результате конденсации образуется жидкость, которая затем заполняет поры капиллярных размеров. Если стенки пор смачиваются жидкостью, то мениск будет вогнутым, каким он показан на рис. 21.6, б.

Воспользуемся для объяснения процесса конденсации пара адсорбата уравнением Кельвина для вогнутой поверхности (см. § 20)

$$RT \ln \frac{P_0}{P^*} = \frac{2\sigma \bar{V}}{R_{кр}},$$

в котором P_0 можно рассматривать как давление пара адсорбата над плоской поверхностью (или p), а P^* – как давление пара над вогнутой, при котором начинается его конденсация (или p_s). Тогда, в соответствии с уравнением, можно сказать, что в процессе конденсации:

- сначала будут заполняться более мелкие капиллярные мезопоры, так как чем меньше радиус кривизны $R_{кр}$, тем при меньшем P^* будет начинаться конденсация насыщенного пара адсорбата над вогнутой поверхностью (рис. 21.7);

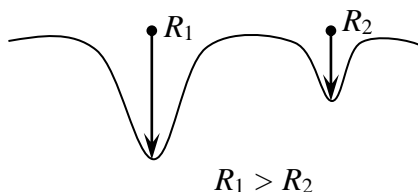


Рис. 21.7. Общий вид пор с разным радиусом кривизны R

- для заполнения более крупных мезопор необходимо увеличивать давление газа (пара) адсорбата, так как чем больше $R_{кр}$, тем большее должно быть P^* .

В результате указанных процессов для адсорбентов с капиллярными мезопорами характерна изотерма адсорбции с *петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса*. Явление гистерезиса заключается в том, что процесс адсорбции более затруднен из-за наличия следов воздуха в порах, препятствующего полному смачиванию их стенок. Поэтому для достижения определенной величины адсорбции A_i требуется большее давление, чем давление пара адсорбата в обратном процессе десорбции ($p_{адс} > p_{дес}$) (см. рис. 21.8).

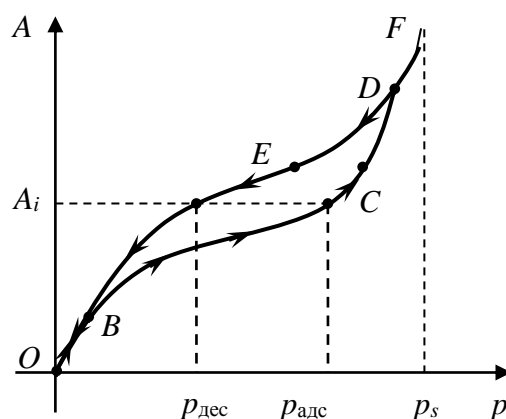


Рис. 21.8. Общий вид изотермы полимолекулярной адсорбции для адсорбентов с капиллярными мезопорами: OBCDF – изотерма адсорбции; FDEBO – изотерма десорбции

Отметим, что капиллярная конденсация является процессом вторичным, который начинает проявляться при определенной степени заполнения адсорбента слоем адсорбата или при определенном значении давления пара (характерном для данной системы). К этому моменту поверхностная энергия адсорбента практически полностью скомпенсирована в результате полимолекулярной адсорбции, а микропоры уже заполнены адсорбатом.

И, наконец, в *микропорах* адсорбция происходит по механизму *объемного заполнения пор*. Молекулы, подобно камням в узком ущелье, «падают» в эти поры и под действием адсорбционных сил задерживаются там. Очевидно, что адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых меньше или равны размерам микропор. Примером микропористых адсорбентов, которые называют также «молекулярными ситами», являются цеолиты, некоторые активированные угли.

Стенки микропор так близко расположены, что происходит перекрывание полей поверхностных сил. Это значительно повышает энергию адсорбции и происходит резкое увеличение адсорбционного потенциала («всасывание адсорбата»).

Большинство промышленных адсорбентов характеризуются широкой полидисперсностью и относятся к смешанным типам адсорбентов. О характере полидисперсности можно судить по кривой распределения пор по размерам: чем «уже» и «выше» кривая, тем более монодисперсна данная система, т. е. большая доля пор имеет данный интервал размеров [10, 13].

ИОННАЯ АДсорбЦИЯ

§ 38. Общая характеристика процесса

На поверхности твердого тела или на поверхности жидкости могут адсорбироваться не только молекулы, но и ионы. Адсорбция ионов сильных электролитов получила название *ионной адсорбции*.

Этот вид адсорбции является более сложным по механизму процессом, чем молекулярная, так как происходит под действием как химических, так и электростатических сил (но не сил Ван-дер-Ваальса).

Вспомним, что адсорбция ионов из раствора на твердой поверхности будет идти только в том случае, если электрохимический потенциал i -го вида ионов $\mu_i^{\text{э/х}}$ в твердой фазе будет меньше, чем в растворе:

$$(\mu_i^{\text{э/х}})_{\text{тв}} < (\mu_i^{\text{э/х}})_{\text{ж}}.$$

Причем для i -го вида ионов любого компонента электрохимический потенциал будет включать две составляющие

$$\mu_i^{\text{э/х}} = \mu_i + z_i F \Psi,$$

где μ_i – химическая составляющая или химический потенциал i -го вида ионов;

$z_i F \Psi$ – электрическая составляющая (z_i – зарядовое число или заряд i -го вида иона);

Ψ – электрический потенциал в данной точке фазы (см. лекцию 1 § 3).

Так как ионы являются заряженными частицами, их адсорбция (концентрирование) приводит к перераспределению зарядов на границе раздела фаз. В результате в области поверхностного слоя возникает электрическое поле или двойной электрический слой (ДЭС).

С термодинамической точки зрения самопроизвольное протекание адсорбции ионов обусловлено снижением поверхностной энергии Гиббса G , так как работа по переносу заряда совершается за счет ее убыли. (Вспомним определение понятия «термодинамический потенциал», для которого в случае совершения электрической работы будем иметь: $-dG = \delta A_{\text{электр}}$). Следует отметить, что этот факт имеет определяющее значение при использовании ионогенных стабилизаторов дисперсных систем, когда адсорбция ионов приводит к снижению избыточной поверхностной энергии частиц фазы [10].

Очевидно, что в случае ионной адсорбции равновесие наступит при равенстве электрохимических потенциалов i -го вида ионов в обеих фазах: $(\mu_i^{\text{э/х}})_{\text{ТВ}} = (\mu_i^{\text{э/х}})_{\text{ж}}$, точнее, на поверхности твердого адсорбента и в объеме раствора. И в этом случае, как и при молекулярной адсорбции из раствора, на поверхности возникают поверхностные избытки заряженных частиц (компонентов) Γ_i . К ионной адсорбции применимо адсорбционное уравнение Гиббса (при условии диссоциации электролита в полярной среде и ее отсутствии в поверхностном слое), которое имеет вид [10]:

$$\Gamma_i = - \frac{c_{\pm}^{\text{v}}}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc_{\pm}^{\text{v}}} \right),$$

где c_{\pm} – средняя ионная концентрация, которая используется в разбавленных растворах сильных электролитов для вычисления концентрации электролита $c = c_{\pm}^{\text{v}}$. (В концентрированных растворах применяют известное соотношение $a = a_{\pm}^{\text{v}}$).

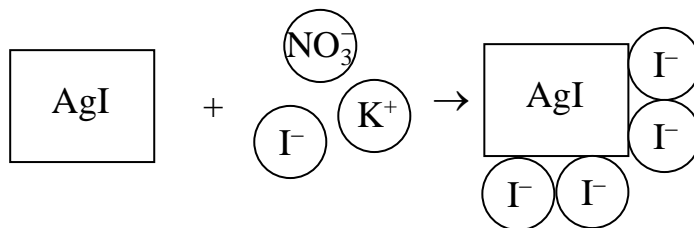
§ 39. Механизм образования ДЭС на границе т – ж в результате ионной адсорбции

Ионная адсорбция имеет место только тогда, когда поверхность адсорбента состоит из ионов (имеет ионную кристаллическую решетку) или полярных молекул [12].

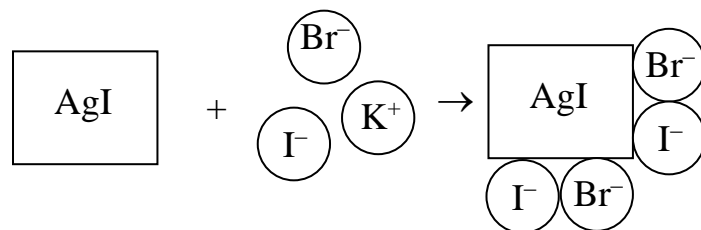
При адсорбции ионов на *незаряженной* поверхности определяющую роль играет природа адсорбента. Это значит, что адсорбция ионов на незаряженной поверхности твердого тела *специфична*, т. е. носит избирательный характер, так как обусловлена химическими силами. Следовательно, адсорбция ионов является химической (относится к **хемосорбции**).

Адсорбция ионов подчиняется **правилу Фаянса – Панета**, в соответствии с которым **адсорбироваться могут только те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку твердой поверхности** [10, 11, 13]. К таким ионам относят три типа:

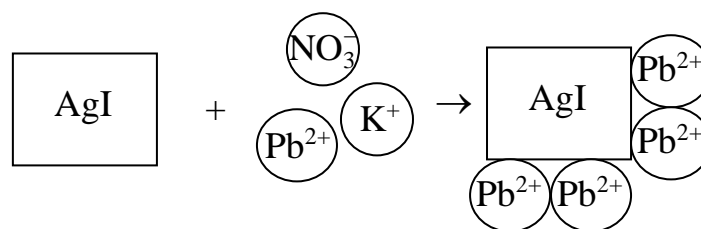
а) ионы, входящие в состав кристаллической решетки адсорбента:



б) ионы, изоморфные ионам кристаллической решетки, т. е. способные замещать их (должны быть одинаковы по заряду и близки по радиусу, например, I^- и Br^-):



в) ионы, образующие с ионами кристаллической решетки нерастворимое соединение (например, ионы Pb^{2+} , образующие PbI_2):



Ионы, которые адсорбировались на поверхности, определяют знак и величину потенциала поверхности ϕ_0 . Эти ионы называют *потенциалоопределяющими ионами* (ПОИ) (напомним, что их адсорбция является химической). В двух приведенных выше примерах $\phi_0 < 0$.

Поскольку в результате адсорбции ПОИ поверхность приобрела заряд определенного знака, к ней из раствора в результате электростатического или кулоновского взаимодействия притягиваются ионы противоположного знака – *противоионы* (ПИ). Их адсорбция не является химической, а обусловлена кулоновскими (электростатическими) силами. Адсорбция ионов на заряженной поверхности не является избирательной и практически неспецифична. Это значит, что противоионами могут быть любые по природе, но противоположные по знаку заряда потенциалоопределяющим ионы.

На адсорбционную способность противоионов влияют величина его заряда (z_i) и радиус иона [12, 13].

Так, с увеличением заряда иона z_i его адсорбционная способность возрастает. Например, на отрицательно заряженной поверхности ($\phi_0 < 0$) адсорбционная способность в ряду следующих ионов увеличивается: $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$.

Для ионов с одинаковой величиной заряда адсорбционная способность определяется величиной радиуса гидратированного иона. Установлено, что с увеличением истинного радиуса ионов, имеющих

одинаковый заряд, адсорбционная способность увеличивается. Это объясняется тем, что с увеличением истинного радиуса уменьшается способность к гидратации (уменьшается эффективный заряд на поверхности иона), т. е. уменьшается толщина гидратной оболочки иона. Уменьшение последней облегчает адсорбцию противоионов. Например, в ряду щелочных металлов с увеличением порядкового номера (увеличением истинного радиуса) и адсорбционная способность растет (рис. 22.1).

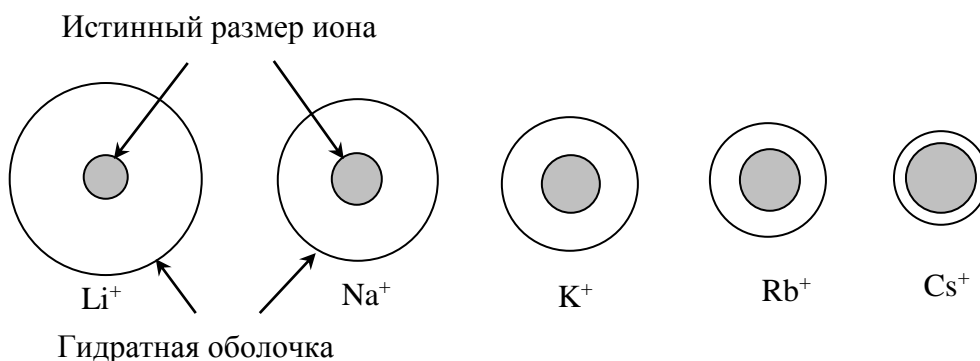


Рис. 22.1. Иллюстрация изменения истинного и гидратного радиусов в ряду щелочных металлов

Ряд ионов, в котором уменьшается способность связывать дисперсионную среду (воду), называется лиотропным рядом [11]. Такие ряды (ряды Гофмейстера) существуют как для катионов, так и для анионов. Например, для однозарядных анионов адсорбционная способность увеличивается в следующем ряду: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{OH}^-$.

Итак, в результате адсорбции потенциалопределяющих ионов (ПОИ) и притяжения к ним противоионов (ПИ) на поверхности возникает ДЭС. В таком ДЭС как в конденсаторе можно выделить две обкладки, или два слоя: внутренний слой – это ПОИ на поверхности и внешний слой – это ПИ в примыкающем к поверхности растворе.

Таким образом, ДЭС представляет совокупность ПОИ, прочно связанных с поверхностью, и эквивалентное им по заряду количество ПИ, находящихся в растворе или дисперсионной среде вблизи межфазной поверхности.

Ионы внутренней обкладки (ПОИ) прочно удерживаются специфическими (химическими) силами, а также и электростатическими. Ионы внешней обкладки (ПИ в растворе) удерживаются только электростатическими (кулоновскими) силами и обладают значительной подвижностью, т. е. могут обмениваться с ионами, находящимися в растворе.

Если происходит обмен противоионами двойного электрического слоя с ионами раствора (дисперсионной среды), то имеет место **обменная адсорбция** [10–12]. Обменная адсорбция противоионами может наблюдаться неограниченно долго вслед за любыми изменениями ионного состава и концентрации раствора. Сорбенты, имеющие на своей поверхности ДЭС и способные к обмену ионами (или точнее ПИ), называются **ионообменниками** или **ионитами**.

§ 40. Основы теории строения ДЭС (теория Штерна)

В конце XIX начале XX в. существовало несколько теорий строения ДЭС, которые принципиально отличались в подходах к строению слоя противоионов [10, 12–14]. Это важное отличие можно проиллюстрировать на рисунках, отражающих изменение потенциала в слое противоионов. Так, Гельмгольц и Перрен (1879 г.) считали, что ПИ образуют плотный адсорбционный слой, в котором потенциал снижается линейно от φ_0 до 0 (см. рис. 22.2, а). Представления Гуи (1910 г.) и Чепмена (1913 г.) заключались в том, что ПИ образуют размытый диффузный слой, в котором потенциал снижается по экспоненте (рис. 22.2, б).

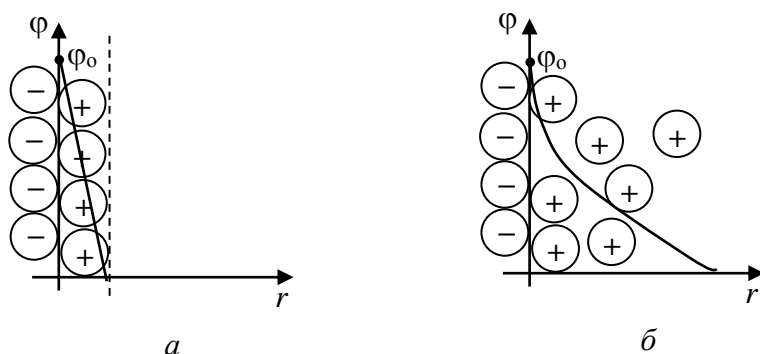


Рис. 22.2. Распределение противоионов вблизи отрицательно заряженной поверхности в соответствии с представлениями теорий:
а – Гельмгольца и Перрена; б – Гуи и Чепмена;
иллюстрация падения потенциала в слое противоионов
(r – расстояние от поверхности)

Штерн в 1924 г. объединил представления этих теорий и сформулировал положения, лежащие в основе современной теории строения ДЭС [10]. Основными предпосылками теории Штерна являются:

- потенциалопределяющие ионы прочно связаны с поверхностью химическими силами и распределены равномерно по поверхности;

- ДЭС рассматривается как плоскопараллельный (при условии, что толщина ДЭС намного меньше, чем радиус кривизны поверхности частицы);

- ионы имеют вполне определенные размеры. Это значит, что они не могут подойти к поверхности ближе, чем радиус гидратированного иона;

- наряду с электростатическими силами на противоионы действуют и адсорбционные силы притяжения (неэлектростатические), которые проявляются на близких расстояниях у поверхности. Также в процессе формирования ДЭС необходимо учитывать участие ионов в тепловом движении.

Таким образом, в соответствии с теорией Штерна слой ПИ состоит из двух частей. Часть ПИ, плотно примыкающих к ПОИ под действием электростатических и адсорбционных сил, образует **адсорбционный слой**, который называют также слоем Гельмгольца. Толщина слоя Гельмгольца δ (дельта) равна диаметру гидратированного противоиона.

ПИ адсорбционного слоя, как правило, не компенсируют потенциал (заряд) поверхности φ_0 , так как часть их расположена далее в растворе.

Остальная часть ПИ, не вошедших в адсорбционный слой, но необходимых для компенсации потенциала поверхности φ_0 , образует **диффузный слой**. Название этого слоя обусловлено тем, что ПИ, находящиеся на более дальних, чем адсорбционный слой, расстояниях от поверхности, участвуют в тепловом движении и потому распределяются диффузно (размыто). Толщина диффузного слоя λ (лямбда) может быть большой или, например в концентрированных растворах, вообще отсутствовать.

На толщину диффузного слоя ПИ влияют многие факторы (см. § 41). Среди них, прежде всего, величина заряда, который остается на поверхности адсорбционного слоя (так как количество ПИ в адсорбционном слое недостаточно для компенсации φ_0), а также состав раствора, концентрация противоионов в растворе, его температура и т. д.

Очевидно, что по мере удаления от поверхности (от слоя ПОИ) концентрация ПИ будет уменьшаться из-за ослабления электростатических и адсорбционных сил и усиления влияния теплового движения. Теоретически можно считать, что слой ПИ заканчивается на некотором расстоянии от заряженной поверхности, на котором концентрация ПИ становится равной их концентрации в глубине раствора. Например, для поверхности с положительно заряженными ПОИ ($\varphi_0 > 0$) будем иметь следующее распределение противоионов (рис. 22.3).

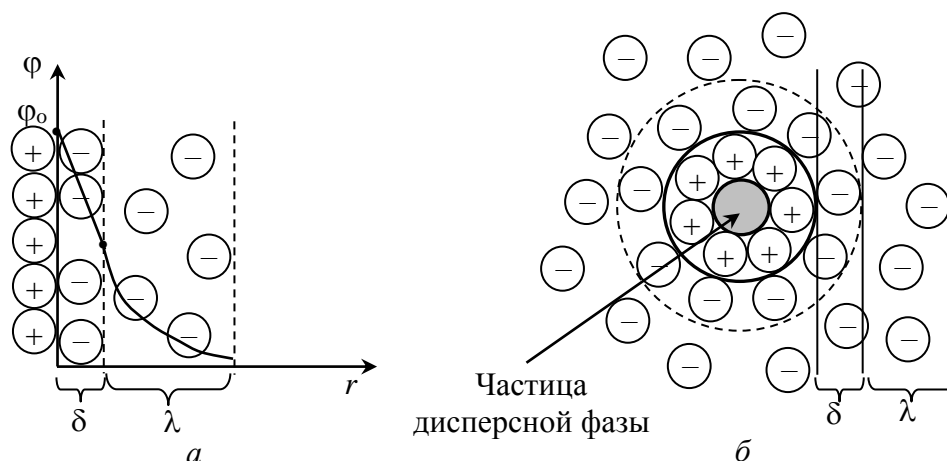
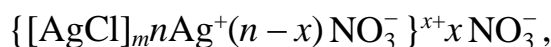


Рис. 22.3. Распределение ионов в ДЭС в соответствии с теорией Штерна на частице адсорбента (дисперсной фазы):

a – изменение потенциала ϕ по мере увеличения расстояния r от поверхности;
б – общий вид (δ – толщина адсорбционного слоя; λ – толщина диффузного слоя;
 ϕ_0 – потенциал поверхности, в нашем примере $\phi_0 > 0$)

Наглядной иллюстрацией сказанного является формула, отражающая строение ДЭС, образованного на частице дисперсной фазы гидрозоля в результате его стабилизации электролитом [14]. Например, для гидрозоля AgCl , стабилизированного электролитом AgNO_3 , строение частицы дисперсной фазы гидрозоля будет следующим:



где m – число молекул в частице дисперсной фазы;

n – количество потенциалопределяющих ионов Ag^+ , химически адсорбированных на поверхности;

$(n - x)$ – число противоионов NO_3^- в адсорбционном слое;

x – число противоионов NO_3^- в диффузном слое.

Коллоидная частица, состав которой отражен в фигурных скобках, имеет в данном случае положительный заряд, поскольку количество отрицательно заряженных ПИ в адсорбционном слое недостаточно для компенсации положительного заряда поверхности.

Нетрудно заметить, что ПИ диффузного слоя не входят в состав коллоидной частицы. Причем если количество ПИ в адсорбционном слое достаточно для компенсации заряда поверхности, то коллоидная частица не имеет заряда и диффузный слой вообще отсутствует. Такое состояние золя называется *изоэлектрическим*.

Формула, представленная выше, отражает строение *структурной единицы* дисперсной фазы гидрозоля (СЕГ) или строение его *мицеллы*.

Вместе с уменьшением концентрации ПИ в ДЭС по мере удаления от заряженной поверхности происходит и падение потенциала:

от своего максимального значения на поверхности φ_0 до $\varphi \approx 0$ на некотором расстоянии r от нее. Причем, учитывая характер распределение ПИ, в плотном адсорбционном слое (слое Гельмгольца) потенциал будет уменьшаться линейно, а в диффузном слое (из-за их неравномерного распределения) – по экспоненте (рис. 22.4).

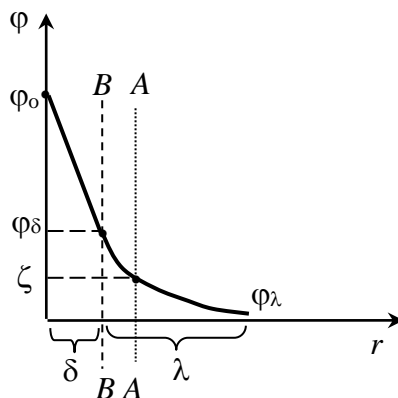


Рис. 22.4. Графическая иллюстрация падения потенциала в слое противоионов: BB – граница адсорбционного и диффузного слоев; AA – граница (плоскость) скольжения

Как видно из рисунка, потенциал φ_δ на границе адсорбционного и диффузного слоев (линия BB) по величине всегда меньше величины потенциала поверхности φ_0 .

Принято считать, что толщина диффузного слоя λ – это расстояние, на котором величина φ_δ уменьшается в e раз, т. е. $\left(\frac{\varphi_\delta}{\varphi_\lambda}\right) \approx 2,7$.

Значит, на границе диффузного слоя с раствором существует некий остаточный потенциал φ_λ .

§ 41. Факторы, влияющие на толщину диффузионного слоя λ

Как уже отмечалось, толщина диффузного слоя λ зависит от многих факторов [10, 14]. Полученные теорией данные позволяют обобщить влияние некоторых из них в следующей формуле:

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}} \text{const},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды или характеристика полярности растворителя;

T – температура;

I – ионная сила раствора.

Поскольку ионная сила зависит от концентрации ионов и величины их заряда

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2,$$

то следует ожидать, что увеличение концентрации и введение многозарядных ионов резко снижает величину λ . Очевидно также, что увеличение температуры приводит к росту энергии теплового движения и, следовательно, размыванию диффузного слоя, т. е. увеличению λ . Немалую роль играет также природа растворителя (среды), в частности ее полярность или величина ϵ . Так, рост ϵ ведет к увеличению степени диссоциации электролитов и возрастанию λ . Обычно λ для разбавленных растворов составляет около десятка нм, что намного больше размера молекул и ионов.

§ 42. Плоскость скольжения

Интересным является тот факт, что при наложении внешнего электрического поля на дисперсную систему с частицами, имеющими на своей поверхности ДЭС, происходит его разрыв из-за движения коллоидных частиц и ПИ диффузного слоя к разным электродам. Аналогичное явление наблюдается также при перемещении частиц под действием каких-либо сил (например, под действием давления или силы тяжести). Этот процесс разрыва ДЭС обуславливает протекание электрокинетических явлений, о которых будет сказано ниже [10–14].

Разрыв ДЭС происходит по границе или плоскости, называемой *плоскостью скольжения*. Как правило, граница скольжения лежит на большем расстоянии от поверхности, чем толщина адсорбционного слоя (линия AA на рис. 22.4). Как видно из рисунка, на границе скольжения существует некий потенциал, который называют **электрокинетическим** или **ζ -потенциалом** («дзета-потенциалом»).

Положение плоскости скольжения зависит от многих факторов (концентрация ионов в растворе или дисперсионной среде, температура, величина внешнего поля и др.). В дальнейшем ограничимся тем случаем, когда плоскость скольжения AA совпадает с границей адсорбционного и диффузного слоев (линия BB (рис. 22.4)), т. е. проходит по границе коллоидной частицы со средой. Очевидно, что в этом случае электрокинетический потенциал определяется зарядом коллоидной частицы и совпадает с величиной потенциала диффузного слоя: $|\phi_\delta| = |\zeta|$.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Тема: МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 43. Методы получения дисперсных систем

Большое количество разнообразных дисперсных систем (ДС), существующее в природе, может быть получено с помощью современных технологий. Но, несмотря на это, существует лишь два основных метода получения дисперсных систем: **метод диспергирования** (уменьшения размеров уже существующих частиц, капель и т. п.) и **метод конденсации** (образования частиц новой фазы в гомогенной среде). Об особенностях использования и разновидностях этих методов, а также закономерностях получения систем можно прочесть в различных учебных пособиях и литературе по коллоидной химии [10–15].

Следует также отметить еще один *метод, применяемый для получения коллоидных растворов*, который называется **пептизацией** и заключается в переводе свежесосажденного осадка в золь. Более подробно о принципе метода и его разновидностях см. в источниках [12, 13].

Дисперсные системы обладают целым рядом интересных и порой уникальных свойств, которые отличают их от истинных растворов. Характер и особенности свойств конкретной системы зависят от многих факторов. Достаточно вспомнить различные типы классификации ДС, чтобы оценить количество этих факторов (размеры частиц, природа и агрегатное состояние фаз, интенсивность взаимодействия и т. д.).

К основным свойствам ДС относят: **молекулярно-кинетические, оптические, электрические и структурно-механические.**

Рассмотрим некоторые из них.

§ 44. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

К молекулярно-кинетическим свойствам относятся: броуновское движение, диффузия, осмотическое давление и седиментационная устойчивость.

Молекулярно-кинетические свойства присущи как истинным растворам, так и дисперсным системам [11]. Отличие в этих свойствах

для указанных систем только количественное: размер частиц дисперсной фазы в ДС значительно больше размера молекул истинных растворов, а их количество в единице объема ДС меньше, чем молекул или ионов в том же объеме истинного раствора.

Молекулярно-кинетические явления особенно ярко наблюдаются в свободнодисперсных системах с жидкой или газообразной дисперсионной средой. Причем молекулярно-кинетическая теория, описывающая многие указанные свойства, применима к ДС при условии, что частицы дисперсной фазы имеют размер не более 10^{-6} м.

Броуновское движение. Броуновским называют непрерывное, хаотическое, равновероятное во всех направлениях движение частиц, взвешенных в жидкости или газе, под действием ударов дисперсионной среды.

В 1828 г. английский ботаник Броун, наблюдая в микроскоп за частицами пыльцы растений в воде, обнаружил, что они находятся в непрерывном движении, не затухающем во времени. Это движение в честь него названо броуновским.

Исследования показали, что броуновское движение не зависит от природы вещества и не вызвано внешними причинами (дрожанием аппаратуры, тепловыми потоками и т. д.). Оно происходит в результате столкновения молекул среды с частицами и приводит к смещению последних под действием этих ударов [10].

В зависимости от размера частицы ее движение под действием ударов молекул среды может принимать различные формы: колебательное, вращательное или поступательное движение. Очевидно, что более крупная частица обладает инерционностью и мало чувствительна к многочисленным ударам. Такая частица не будет двигаться под действием теплового движения молекул среды. Она совершает только *колебательные* движения (например, частицы эмульсий или суспензий). Напротив, на маленькую частицу приходится меньшее число ударов, и вероятность неравномерного распределения импульсов увеличивается. Результирующая сила заставляет частицу двигаться поступательно (например, в золях). Поэтому частицы золь, испытывая с разных сторон многочисленные удары молекул среды, могут перемещаться *поступательно* в самых разных направлениях.

Траектория движения частиц представляет ломаную линию. Количественной мерой перемещения взвешенной в среде частицы является **величина среднего сдвига частицы Δx за некоторое время τ .**

За величину $\Delta \bar{x}$ принято расстояние между проекциями начальной (·)1 (при $\tau = 0$) и конечной (·)2 (при некотором τ) траектории на произвольно выбранную в пространстве ось «абсцисс» (см. рис. 23.1).

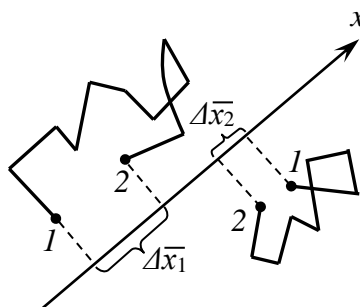


Рис. 23.1. Пример траектории отдельных частиц и определение среднего сдвига $\Delta \bar{x}$ за произвольный отрезок времени:
 $\Delta \bar{x}_1$ соответственно за время τ_1 ;
 $\Delta \bar{x}_2$ соответственно за время τ_2 и т. д.

Основное уравнение теории броуновского движения выведено Эйнштейном и Смолуховским в 1906 г. [11]. Оно позволяет рассчитать величину среднего сдвига $\Delta \bar{x}$ по формуле

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{RT\tau}{N_A 3\pi\eta r}}. \quad (23.1)$$

Уравнение Эйнштейна – Смолуховского показывает зависимость величины $\Delta \bar{x}$ от температуры T , вязкости среды η и радиуса частиц r . Несомненно, что при оценке величины $\Delta \bar{x}$ важную роль играет и время τ .

Анализ уравнения (23.1) позволяет сделать следующие выводы:

- броуновское движение усиливается с уменьшением размера частиц, с увеличением температуры и уменьшением вязкости среды. Следовательно, оно *наиболее ярко выражено в высокодисперсных системах с газообразной дисперсионной средой*;

- чем крупнее частица, тем меньше величина ее сдвига (смещения). Поэтому, как было сказано выше, с увеличением r частицы прежде всего прекращается *поступательное* броуновское движение, затем исчезает *вращательное* и остается только *колебательное*.

Для микрогетерогенных ДС величина $\Delta \bar{x}$ составляет менее 1 мкм, и если $r > 10^{-6}$ м, то броуновским движением уже можно пренебречь.

Теория броуновского движения явилась убедительным доказательством правильности материалистического мировоззрения: она доказала существование атомов и молекул (сторонники энергетиче-

ской школы Маха и Оствальда считали, что если частица невидима, то она не существует, и не верили в существование атомов и молекул). «... вечный двигатель II рода постоянно действует на наших глазах, но не может быть реализован на практике», — так характеризовали броуновское движение ученые того времени.

Диффузия. Диффузия (от лат. *diffusion* – распространение) – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему дисперсионной среды под влиянием теплового броуновского движения.

Процесс диффузии необратим. Диффузия приводит к выравниванию концентрации, а следовательно, и химического потенциала компонента во всех точках системы. Она идет самопроизвольно, поскольку сопровождается увеличением энтропии системы. Равномерное распределение вещества – наиболее вероятное состояние любой системы. (Исключение – явление адсорбции).

Количественно диффузия описывается уравнением **1-го закона Фика** [11, 12]. В дифференциальной форме оно имеет вид

$$\frac{dm}{d\tau} = DS \left(-\frac{dc}{dx} \right). \quad (23.2)$$

В уравнении (23.2) перед градиентом концентрации стоит «–», так как диффузия идет в сторону уменьшения концентрации (с увеличением расстояния x уменьшается концентрация c). Интегральная форма уравнения (23.2) может быть представлена следующим образом:

$$m = DS \left(-\frac{dc}{dx} \right) \tau, \quad (23.3)$$

где m – масса вещества, продиффундировавшего за время τ ;

S – площадь сечения, через которую идет диффузия;

$\left(-\frac{dc}{dx} \right)$ – градиент концентрации, который показывает, насколько уменьшается концентрация при удалении на 1 м (см) или скорость ее изменения.

Очевидно, что основной характеристикой процесса диффузии является величина **коэффициента диффузии D** . Физический смысл коэффициента диффузии D заключается в том, что **D численно равен массе вещества m , продиффундировавшего за единицу времени τ (с) через единицу площади S (м²) при градиенте концентрации $\left(-\frac{dc}{dx} \right) = 1$ (моль/м⁴)**. Размерность величины $D = \text{м}^2/\text{с}; \text{см}^2/\text{с}$.

D – это количественная мера диффузии в стандартных условиях.

Эйнштейн показал, что величина D зависит от свойств дисперсионной среды и размеров диффундирующих частиц. **Уравнение Эйнштейна** для процесса диффузии имеет вид

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}. \quad (23.4)$$

Сравнивая (23.1) и (23.4), можно показать взаимосвязь величины D и Δx :

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{2D\tau}. \quad (23.5)$$

Уравнение Эйнштейна (23.4) – одно из важнейших в коллоидной химии [11, 13]. Оно позволяет по экспериментально измеренному коэффициенту диффузии D в коллоидных растворах или растворах ВМС рассчитывать размер их частиц r . Причем для растворов ВМС, например, зная плотность раствора ρ , можно вычислить также и молекулярную массу M :

$$M = m_o N_A = V_o \rho N_A = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \rho N_A, \quad (23.6)$$

где m_o и V_o – масса и объем макромолекулы ВМС (очевидно, что при использовании уравнения (23.6) ее форма должна быть близка к сферической).

Из уравнения Эйнштейна следует:

- *чем крупнее частицы, тем меньше скорость их движения, т. е. меньше величина коэффициента диффузии D ;*
- *чем выше температура, тем больше диффузия любых частиц;*
- *с уменьшением вязкости среды η также увеличивается интенсивность процесса диффузии, поэтому в аэрозолях (дымы, туманы) величина D больше, чем в лиозолях;*
- *в коллоидных и истинных растворах значения D существенно отличаются: для коллоидных растворов величина D будет меньше из-за различия в размере частиц фазы и молекул;*

$$\frac{D_{\text{ист. р-р}}}{D_{\text{кол. р-р}}} = \frac{r_{\text{кол. р-р}}}{r_{\text{ист. р-р}}} \approx \frac{10^{-8}}{10^{-10}} = 100.$$

Осмос. Осмотическое давление. Осмос можно наблюдать, если золь (или истинный раствор) отделить от чистой дисперсионной среды (растворителя) полупроницаемой перегородкой или мембраной. Причем мембрана должна пропускать молекулы среды (растворите-

ля), но не частицы (или молекулы растворенного вещества). В такой системе возникает поток дисперсионной среды (растворителя) от большей ее концентрации к меньшей, т. е. внутрь мембраны [11].

Рассмотрим *осмометрическую ячейку*, представленную на рис. 23.2. Очевидно, что концентрация жидкости в области (2), где находится дисперсионная среда, будет выше, чем в коллоидном растворе внутри ячейки (область 1), поэтому ее химический потенциал в (2) будет выше, т. е.

$$\mu_{\text{ж}}^2 > \mu_{\text{ж}}^1.$$

Дисперсионная среда (растворитель) будет переходить из области с большим химическим потенциалом в область, в которой химический потенциал меньше (направление движения показано стрелками на рисунке).

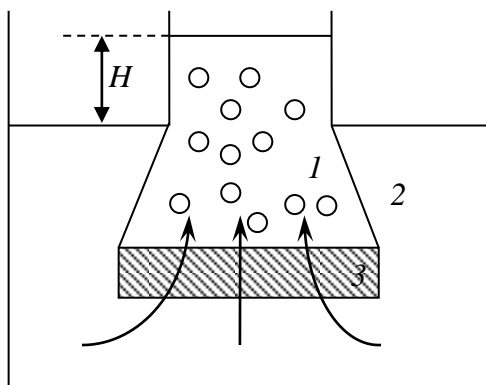


Рис. 23.2. Осмометрическая ячейка:

1 – коллоидный раствор;

2 – дисперсионная среда

(чистая жидкость); 3 – мембрана

Таким образом, мы наблюдаем **осмос**, который представляет **одностороннюю диффузию растворителя (дисперсионной среды) внутрь ячейки**.

В результате диффузии жидкости из области 2 через мембрану внутрь ячейки (1) в последней создается избыточное давление, которое называют **осмотическим давлением π** . Это давление поднимает уровень раствора в ячейке на высоту H . Возникающее при этом гидростатическое давление столба раствора высотой H компенсирует давление чистого растворителя, проникающего через мембрану. В момент равновесия вес столба, т. е. гидростатическое давление, будет равно осмотическому.

Осмотическое давление π – это такое избыточное давление, которое нужно приложить к раствору (золю), чтобы прекратить перенос растворителя (среды) через мембрану внутрь ячейки.

Если к раствору (золю) приложить давление, превышающее осмотическое, то будет идти обратный процесс: перенос растворителя из ячейки. Такой процесс называют *обратным осмосом*.

Равновесное осмотическое давление для истинных растворов неэлектролитов рассчитывают по **уравнению Вант-Гоффа**:

$$\pi = cRT,$$

где c – молярная концентрация (моль/м³).

Но величину c можно выразить и через число частиц в системе, точнее через частичную концентрацию [12, 13] вещества:

$$c = \frac{v}{N_A},$$

где v – концентрация частиц в единице объема (част./м³);

N_A – постоянная Авогадро (част./моль).

Тогда для любых систем, как истинных, так и коллоидных, уравнение для осмотического давления можно записать

$$\pi = \frac{v}{N_A} RT.$$

Учитывая приведенные формулы, сделаем вывод:

- *величина π зависит от количества частиц* (молекул) диспергированного (растворенного) вещества в единице объема и не зависит от их природы и массы.

При одной и той же массе вещества число молекул $v_{\text{ист. р-р}}$ в единице объема истинного раствора во много раз больше, чем число частиц $v_{\text{кол. р-р}}$ в единице объема коллоидного раствора. Действительно, поскольку

$$v = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{частицы}}},$$

то в случае, если в обеих системах $m_{\text{в-ва}} = \text{const}$, а $m_{\text{частицы}} \gg \gg m_{\text{молекулы}}$, получим, что величина $v_{\text{ист. р-р}}$ будет больше, чем $v_{\text{кол. р-р}}$. Причем это различие составляет 10^5 – 10^7 раз. Именно по этой причине осмотическое давление лиофобных золь в 10^5 – 10^7 раз меньше, чем для истинных растворов той же массовой концентрации (причем не только из-за бóльшей массы частиц, но и по причине их низкой агрегативной устойчивости).

Например, 1 М истинный раствор любого вещества при 273 К имеет $\pi = 2,27 \cdot 10^6$ Па, а коллоидный раствор (при той же массе дисперсной фазы) имеет $\pi \approx 2,27$ Па. Именно по этой причине Т. Грэму не удалось в свое время обнаружить осмотическое давление при исследовании коллоидных систем, и он считал, что оно у них отсутствует [10].

- в *лиофильных дисперсных системах*, например, в растворах некоторых ВМС, коллоидных ПАВ концентрация дисперсной фазы, а следовательно и число частиц, может быть более высокой, чем в лиофобных золях (так как первые термодинамически устойчивы). Поэтому и *осмотическое давление* этих растворов *измерить легче*. На измерении π , например, основан метод определения молярной массы ВМС.

Необходимо отметить, что осмотические явления играют важнейшую роль в жизни животного и растительного мира. Эти явления определяют распределение влаги и питательных веществ в клетках и тканях, содержащих многочисленные мембраны (оболочки клеток, стенки сосудов, пищеварительного тракта и т. д.).

Седиментация. Седиментационная (кинетическая устойчивость). *Процесс оседания частиц под действием силы тяжести (без слипания частиц!) называется седиментацией* (лат. *sedimentum* – осадок), а *всплывания – обратной седиментацией*.

Рассмотрим силы, действующие на взвешенную в объеме частицу:

- сила тяжести F_g , которая равна $F_g = mg = V\rho g$, где V – объем частицы; ρ – плотность вещества дисперсной фазы;
- сила Архимеда или выталкивающая сила F_A , которая равна $F_A = V\rho_0 g$, где ρ_0 – плотность дисперсионной среды.

Сила, вызывающая седиментацию, определяется разностью

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = V\rho g - V\rho_0 g = V(\rho - \rho_0)g. \quad (23.7)$$

Как легко заметить, прямая седиментация будет в том случае, если $\rho > \rho_0$, и тогда $F_g > F_A$, а обратная седиментация (всплывание) идет при условии, что $\rho < \rho_0$, т. е. когда $F_g < F_A$.

Однако при движении частицы в среде, например в жидкости, возникает сопротивление среды – сила трения $F_{\text{тр}}$, которая, согласно закону Стокса, равна

$$F_{\text{тр}} = BU_{\text{сед}} = 6\pi\eta r U_{\text{сед}}, \quad (23.8)$$

где B – коэффициент Стокса;

$U_{\text{сед}}$ – скорость седиментации частицы;

η – вязкость среды;

r – радиус частицы.

При оседании взвешенной частицы сначала преобладает сила седиментации $F_{\text{сед}} > F_{\text{тр}}$ и частица движется ускоренно. Затем в определенный момент наступает равновесие между силой седиментации и силой трения

$$F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}} \quad (23.9)$$

и частицы начинают двигаться с постоянной скоростью.

Из условия равномерного движения (23.9), т. е. приравняв (23.7) и (23.8), получим уравнение для вычисления скорости седиментации частиц определенного размера:

$$U_{\text{сед}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (23.10)$$

Как следует из (23.10), скорость седиментации частиц зависит не только от их размера, но и от свойств среды (ее вязкости и плотности).

Сравним скорость оседания частиц SiO_2 разного размера. Так, время оседания на 1 см для частиц, например, с $r = 10$ мкм равно $\tau \approx 30$ с, а если $r = 1$ мкм, то $\tau = 1$ ч, т. е. в 120 раз больше. Если же радиус частиц составляет 0,01 мкм, то это время будет больше года!

Но оседание частиц всегда создает градиент их концентрации, так как при оседании количество частиц в нижней части сосуда заметно увеличивается. Соответственно *возникает диффузионный поток, направленный противоположно потоку седиментации*, т. е. в верхнюю часть сосуда. От того, какой из этих процессов будет преобладать, зависит конечный результат: будет ли система седиментационно устойчивой. Таким образом, седиментационная устойчивость ДС определяется действием двух сил, направленных взаимно противоположно: силы тяжести, под действием которой частицы оседают, и диффузии, при которой частицы стремятся перейти в область с меньшей концентрацией, т. е. вверх (или разойтись по всему объему и противодействовать оседанию).

Соотношение скоростей процессов диффузии и седиментации зависит от вязкости среды, температуры, плотности частиц и среды, размеров или массы частиц. Понятно, что крупные частицы оседают быстрее, чем мелкие и не диффундируют, а мелкие – быстро и легко диффундируют, но плохо оседают.

Так, установлено, что для частиц с радиусом $r \geq 10^{-5}$ м диффузией можно пренебречь. В таких системах идет быстрая седиментация, и они являются седиментационно неустойчивыми. Если же размер частиц $r \leq 10^{-7}$ м, седиментация практически не происходит: диффузия

приводит к равномерному распределению частиц по всему объему. Следовательно, высокодисперсные, или наносистемы, являются седиментационно устойчивыми.

Если в процессе оседания скорости седиментации и диффузии станут равными, в системе наступает **диффузионно-седиментационное равновесие** [10–12]. Это значит, что через единицу сечения поверхности за единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком.

Отметим, что *в состоянии диффузионно-седиментационного равновесия распределение частиц по высоте будет равновесным, но неравномерным.*

Такое равновесие, как правило, наблюдается в микрогетерогенных системах с размерами частиц $10^{-7} < r < 10^{-5}$ м. Имея неравномерное распределение частиц, эти системы являются седиментационно устойчивыми. Частицы дисперсной фазы распределяются по высоте относительно дна сосуда в зависимости от их размера (массы). Распределение частиц по высоте в состоянии диффузионно-седиментационного равновесия подчиняется гипсометрическому закону (закон Лапласа – Перрена – Больцмана) [10, 13]. Закон позволяет рассчитать количество частиц на любой высоте h для данной дисперсной системы, а также вычислить размер частиц. В соответствии с законом одной из характеристик распределения частиц является *гипсометрическая высота* $h_{1/2}$ – это высота, на которой концентрация частиц уменьшается в два раза по сравнению с их концентрацией на дне. Установлено, что для сферических частиц эта высота определяется следующими факторами:

$$h_{1/2} \sim \frac{T}{m_{\text{частицы}}(\rho - \rho_0)} \quad \text{или} \quad h_{1/2} \sim \frac{T}{(\rho - \rho_0)r^3}.$$

Таким образом, с увеличением размера частиц, их плотности и уменьшением температуры величина $h_{1/2}$ уменьшается.

Например, высота, на которой концентрация частиц снижается вдвое, для разных систем приведена ниже и составляет:

- для газов (истинные системы) $h_{1/2} \approx 5$ км;
- растворов ВМС ($M \approx 40\,000$) $h_{1/2} \approx 20$ м;
- золь золота ($d \approx 1,8 \cdot 10^{-9}$ м) $h_{1/2} \approx 2,15\text{--}3,5$ м.

Известно также, что время седиментации $t_{\text{сед}}$ частиц на высоту $h_{1/2}$ также зависит от их размера, температуры и вязкости среды:

$$t_{\text{сед}} \sim \frac{T\eta}{r^5 g^2}.$$

Поэтому, например, для зелей в небольших сосудах нельзя обнаружить существенного изменения концентрации по высоте и из гисометрического закона определить размер частиц r . Кроме того, для этих же систем установление диффузионно-седиментационного равновесия в поле силы тяжести Земли происходит очень медленно и может составлять несколько лет!

§ 45. Принцип седиментационного метода анализа

Все методы, применяемые для определения размеров частиц дисперсной фазы, относятся к группе **дисперсионного анализа** [15]. Но процедура самого анализа для высоко- и грубодисперсных ДС различна.

Так, для характеристики дисперсности высокодисперсных систем достаточно определить средний радиус частиц $r_{\text{ср}}$: для этого используют методы диффузии, осмоса или диффузионно-седиментационного равновесия. Для грубодисперсных систем, содержащих, как правило, частицы с большим разбросом по размерам, необходимо знать фракционный состав, что позволяет строить кривые распределения по размерам [10, 13, 15].

Одним из методов дисперсионного анализа является *метод седиментации*, который основан на изучении скорости процесса седиментации частиц дисперсной фазы [10, 12, 13]. Несмотря на некоторые разновидности этого метода, чаще всего наблюдение за скоростью оседания проводят в спокойной жидкости. Так, при исследовании полидисперсных систем определяют массу осевшего с высоты H за время τ осадка, рассчитывают $U_{\text{сед}}$ ($U_{\text{сед}} = H / \tau$) и вычисляют размер частиц данной фракции, используя уравнение (23.10).

Метод седиментации в обычных условиях (в поле тяжести Земли) не применим для изучения систем коллоидной степени дисперсности: оседание в этих условиях происходит чрезвычайно медленно. Однако равновесие может быть сдвинуто в сторону преобладания седиментации при замене гравитационного поля центробежным со значительно бóльшим ускорением, создаваемым центрифугой ($\approx 10^5$ – 10^6 g). Благодаря этому можно производить седиментацию или разделение на фракции не только коллоидных систем, но и молекулярных. В частности, проводить фракционирование растворов ВМС [11, 13].

Тема: ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 46. Электрические свойства и электрокинетические явления

При использовании в качестве стабилизаторов лиофобных дисперсных систем электролитов, ионогенных ПАВ или ВМС на частицах дисперсной фазы в результате адсорбции ионов образуется двойной электрический слой, или ДЭС. Наличие ДЭС обуславливает проявление у таких дисперсных систем электрических свойств, которые можно наблюдать при протекании **электрокинетических явлений** [10–14].

Напомним, что двойной электрический слой может возникать как в результате ионной адсорбции, так и при диссоциации расположенных на поверхности функциональных групп или ориентации дипольных молекул вблизи поверхности. ДЭС состоит из слоя потенциалопределяющих ионов, прочно удерживаемых на поверхности, и противоионов, образующих адсорбционный и диффузный слои. (Строение ДЭС описывается теорией Штерна – см. § 40).

Электрокинетические явления получили такое название потому, что при их протекании обнаруживается взаимосвязь между *электрическим полем* и скоростью движения фаз, т. е. *кинетикой*.

В зависимости от *причинно-следственной связи* все электрокинетические явления делятся на **прямые** (электроосмос и электрофорез) и **обратные** (потенциал течения и потенциал седиментации). Если в прямых причиной движения фаз является внешнее электрическое поле, то в обратных – наоборот: движение фаз приводит к возникновению разности потенциалов [13, 14] – см. рисунок.

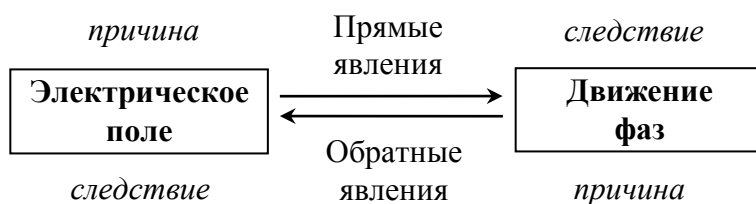


Иллюстрация причинно-следственной связи между прямыми
и обратными электрокинетическими явлениями

Как следует из сказанного, существуют 4 вида электрокинетических явлений.

Впервые прямые электрокинетические явления – электроосмос и электрофорез – были открыты и изучены профессором Московского университета Рейссом в 1808 г. [10, 12].

Исследуя открытое ранее явление электролиза воды, Рейсс обнаружил, что при заполнении средней части *U*-образной трубки с водой толченым кварцем и наложении внешнего электрического поля происходит перемещение воды к отрицательному электроду. При этом устанавливалась постоянная и значительная разность уровней жидкости, которая спадала после выключения тока. Это явление получило название электроосмоса.

Электроосмос – это движение жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля к одному из электродов.

Кроме указанных опытов, Рейсс также провел следующие: он погружал во влажную глину две стеклянные трубки, заполненные водой с помещенными в них электродами. После включения постоянного электрического поля наряду с движением жидкой среды наблюдалось движение отрывающихся частичек глины к противоположному, в данном случае положительному, электроду. Это явление получило название электрофореза.

Электрофорез – это перемещение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля к одному из электродов.

Электрофорез наблюдается в свободнодисперсных, седиментационно устойчивых системах с твердой, жидкой или газообразной дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Если дисперсная фаза закреплена (пористое тело, мембрана и т. п.), то при наложении внешнего электрического поля на ДС происходит только движение дисперсионной среды. Если же фаза не закреплена, то при определенных условиях наряду со средой перемещаются и частицы фазы. Как было показано Рейссом, *движение фазы и среды относительно друг друга происходит к противоположно заряженным электродам*. Следует отметить, что движение среды (электроосмос) можно наблюдать как в капиллярно-пористых телах, так и в одиночных очень тонких капиллярах (в широких сосудах электроосмос не наблюдается).

Во второй половине XIX в. были открыты явления, обратные по причинно-следственной связи электроосмосу и электрофорезу. Эти явления получили название **потенциала течения** и **потенциала седиментации**. Причины их появления и характер протекания – см. в источниках [10, 12–14].

§ 47. Причины протекания электрокинетических явлений

В течение длительного времени после своего открытия электрокинетические явления не находили точного научного объяснения. Их протекание на качественном уровне связывали с наличием заряда у фаз в дисперсной системе. Следует отметить, что в основе своей это предположение было верным.

По мере развития представлений о строении ДЭС и с появлением теории Штерна электрокинетические явления получили строгое научное объяснение [10, 11].

Так, в электрофорезе при действии внешнего электрического поля частицы дисперсной фазы под действием электростатических сил притяжения двигаются к электроду, заряд которого противоположен по знаку заряду потенциалопределяющих ионов. При этом двигается частица фазы с находящимися на ней ПОИ и частью плотнопримыкающих ПИ. В свою очередь, остальная часть противоионов, обладая подвижностью, будет также перемещаться к противоположному им по знаку заряда электроду (если же частицы фазы неподвижны – по причине высокого удельного веса или оттого, что они закреплены между мембранами, – то будет двигаться только среда).

Таким образом, действие внешнего поля приводит к разрыву ДЭС по границе скольжения. Граница, или *плоскость скольжения*, обычно лежит между адсорбционным и диффузным слоями ДЭС (см. § 42). Это значит, что при разрыве ДЭС могут, независимо друг от друга, двигаться: а) частица фазы с адсорбированными на ней ПОИ и ПИ адсорбционного слоя (коллоидная частица); б) ПИ диффузного слоя. Поскольку коллоидная частица и противоионы диффузного слоя имеют противоположные по знаку заряды, то при наложении внешнего электрического поля их движение будет происходить к разноименным электродам, в результате чего мы и наблюдаем электрофорез или электроосмос.

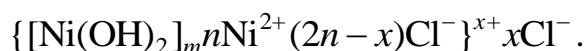
Интересным является вопрос: почему же двигается среда? Ведь направленное движение ионов в растворах не вызывает, как известно, движения слоев жидкости.

Дело в том, что электроосмос можно наблюдать только при протекании его в узких капиллярах. Только в этом случае можно заметить смещение уровня среды к одному из электродов, потому что при своем движении ПИ диффузного слоя «увлекают» за собой молекулы

среды: во-первых, из-за того, что ионы сольватированы (или в водной среде гидратированы), а во-вторых, по причине молекулярного трения, из-за которого вместе с сольватированными (гидратированными) ионами двигаются примыкающие к ним молекулы среды.

В обратных электрокинетических явлениях разрыв ДЭС происходит либо под действием давления жидкости, продавливаемой через дисперсную фазу или мембрану (потенциал течения), либо при действии силы тяжести на взвешенные частицы (потенциал седиментации). В обоих случаях это приводит к пространственному разделению зарядов. Потенциал течения возникает при отделении ПИ диффузного слоя от закрепленных (неподвижных) заряженных частиц фазы (коллоидных частиц), а потенциал седиментации появляется в процессе оседания заряженных частиц (коллоидных частиц) и остающихся в верхней части сосуда ПИ диффузного слоя.

Рассмотрим, что происходит при наложении внешнего поля, например, на золь гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, стабилизированного NiCl_2 . Формула структурной единицы частицы дисперсной фазы данного гидрозоля по аналогии с формулой в § 40 будет иметь вид



Действие электрического поля приведет к тому, что к отрицательному электроду будут двигаться положительно заряженные коллоидные частицы (состав коллоидной частицы изображен в фигурных скобках), а к положительному электроду – отрицательно заряженные ПИ диффузного слоя. Эти процессы приводят к разрыву ДЭС по плоскости скольжения, которая, как правило, лежит на границе адсорбционного и диффузного слоев. (Напомним, что коллоидная частица – это частица дисперсной фазы вместе с прочно удерживаемыми потенциалопределяющими ионами и противоионами адсорбционного слоя).

Как отмечалось ранее (см. § 42), и видно из приведенного примера, на границе скольжения существует некий потенциал, который называется электрокинетическим, или ζ (дзета)-потенциалом (см. рис. 22.4). Электрокинетический потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС. Знак и величина ζ -потенциала определяются зарядом коллоидной частицы. Очевидно, что *от знака ζ -потенциала зависит направление движения частиц фазы, а от его величины – скорость их перемещения в электрическом поле (электрофорезе).*

§ 48. Экспериментальное определение величины и знака электрокинетического потенциала

Наблюдая электроосмос или электрофорез, можно качественно определить знак заряда частиц дисперсной фазы (коллоидных частиц), так как их движение происходит к противоположному по знаку электроду. Скорость же движения частиц фазы, а следовательно, и среды будет определяться величиной ζ -потенциала.

Гельмгольцем и Смолуховским было получено уравнение, связывающее между собой величину ζ -потенциала и скорость перемещения фазы или среды [13, 14]:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\varepsilon \varepsilon_0 H}. \quad (24.1)$$

Уравнение (24.1) выведено из условия, что при движении фазы (среды) с постоянной скоростью существует баланс движущих сил процесса, т. е. электрической силы $F_{эл}$ и силы трения $F_{тр}$ ($F_{эл} = F_{тр}$), и является справедливым как для электроосмоса, так и для электрофореза. Существуют некоторые разновидности уравнения, которые учитывают форму частиц, их ориентацию в электрическом поле и другие факторы [10, 11, 15].

Уравнение Гельмгольца и Смолуховского включает: η – вязкость среды; v – линейную скорость движения частиц дисперсной фазы в электрофорезе или линейную скорость жидкости (дисперсионной среды) относительно неподвижной дисперсной фазы в электроосмосе; H – напряженность внешнего электрического поля, которая равна отношению напряжения на электродах E к расстоянию между ними L ($H = E / L$). Величины ε и ε_0 представляют относительную диэлектрическую проницаемость среды и электрическую константу (диэлектрическую проницаемость вакуума) соответственно.

Для сравнительной оценки способности частиц дисперсной фазы к перемещению в данной среде часто используют понятие **электрофоретической подвижности** $U_{эф}$, которая равна

$$U_{эф} = \frac{v}{H}, \quad (24.2)$$

и по физическому смыслу представляет **скорость при единичной напряженности внешнего электрического поля** ($U_{эф} = v$, если $H = 1$) и имеет размерность $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$.

Электрофоретическая подвижность – это важнейшая характеристика движения любых заряженных частиц: она позволяет оценивать способность к перемещению в одинаковых условиях при $H = 1$ В/м. Это

значит, что $U_{\text{эф}}$ не зависит от величины внешнего поля. Ее значение колеблется в следующих пределах: для золей $U_{\text{эф}} \approx (0,4-0,8) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, для эритроцитов животных $U_{\text{эф}} \approx (1-2) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$.

При экспериментальном проведении электрофореза обычно измеряют *скорость движения границы «золь – контактная жидкость»* (макроэлектрофорез) и для вычисления ζ -потенциала по уравнению (24.1) находят v как отношение расстояния, на которое сместилась эта граница Δh , ко времени наблюдения τ ($v = \Delta h / \tau$). Установку для электрофореза и описание эксперимента см. в источнике [14].

В электроосмосе определяют, насколько смещается за время t уровень столбика дисперсионной среды, т. е. измеряют объемную скорость $v_{\text{об}}$. Поскольку линейная скорость, стоящая в уравнении (24.1), равна $v = v_{\text{об}} / S$ (где S – площадь сечения столбика среды или капилляра), то уравнение (24.1) преобразуется к следующему виду:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon \epsilon_0 H} = \frac{\eta v_{\text{об}} L}{\epsilon \epsilon_0 E S} = \frac{\eta v_{\text{об}} L}{\epsilon \epsilon_0 I R S},$$

а, учитывая, что сопротивление раствора электролита связано с удельной электропроводностью по формуле

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{S},$$

подставляют последнее уравнение в предыдущее и окончательно получают еще один вид уравнения Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta v_{\text{об}}}{\epsilon \epsilon_0 I} \kappa. \quad (24.3)$$

Уравнение (24.3) позволяет рассчитать величину электрокинетического потенциала по данным электроосмоса. Для этого необходимо знать силу тока I , удельную электропроводность среды κ и вычислить из эксперимента ее объемную скорость $v_{\text{об}}$.

§ 49. Причины несовпадения экспериментального и теоретического значений электрокинетического потенциала

Величина ζ -потенциала, вычисленная на основании экспериментального определения скорости движения частиц дисперсной фазы, как правило, отличается от теоретически рассчитанного значения. Среди основных причин этого несовпадения следующие. Во-первых, значения диэлектрической проницаемости ϵ и вязкости дисперсионной среды η , взятые из таблиц, характеризуют параметры объемной фазы и отлича-

ются от их значений в области ДЭС. Это различие тем больше, чем больше сопоставимы толщина ДЭС и размер частиц. Во-вторых, существуют два эффекта, не учтенные теорией Гельмгольца – Смолуховского: *электрофоретический эффект*, или торможение, которое испытывает движущаяся коллоидная частица из-за сопротивления встречного потока противоионов, и *релаксационный эффект*, который проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя противоионов при движении коллоидной частицы к соответствующему электроду. Возникающее из-за этого внутреннее поле (диполь) направлено против внешнего, и вызывает торможение частицы. В результате экспериментально измеренная скорость движения частиц (электрофоретическая подвижность) будет ниже, чем в отсутствие этих эффектов [10].

§ 50. Практическое применение электроосмоса и электрофореза

Электрокинетические явления, в частности электроосмос и электрофорез, получили широкое практическое применение [10, 11].

Электроосмос, например, используют: для осушения заболоченных участков местности при прокладке магистралей, для обезвоживания бревен (топляков); устранения прилипания грунта к ковшам экскаваторов (ток образует «водяную смазку» и обеспечивает отслоение грунта); в процессах интенсификации добычи нефти, которые основаны на вытеснении нефти водой из коллекторов с помощью электроосмоса; осушки стен сырых зданий (электроосмотический поток направлен навстречу потоку влаги, обусловленному капиллярным поднятием жидкости); пропитки материалов различными веществами с целью придания им определенных свойств.

К недостаткам можно отнести большие затраты электроэнергии, что ограничивает его применение и делает дорогостоящим методом.

Электрофорез применяют: в медицине в качестве физиопроцедуры с целью введения в ткани человека лекарственных препаратов; для разделения на фракции и анализа сложных биологических систем (например, белков), в частности, для анализа состава плазмы крови (электрофореграмма); в процессах электроосаждения частиц из золь и некоторых суспензий и эмульсий (в результате получают различные функциональные покрытия: декоративные, антикоррозионные, полупроводниковые и др., причем при осаждении на металлах последние используют в качестве электродов); при изготовлении дисплеев, принципом работы которых является перенос заряженных частиц пигмента или других частиц в окрашенной жидкой неводной среде с фиксацией на прозрачном электроде и пр.

Тема: ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 51. Реология как наука о деформациях

Под структурой тела понимают пространственное взаимное расположение его составных частей: атомов, молекул, мелких частиц.

Структура разбавленных агрегативно устойчивых ДС по свойствам похожа на структуру истинных растворов [10]. Так, в разбавленных золях расстояние между частицами велико и взаимодействием можно пренебречь. Такие системы являются бесструктурными, т. е. свободно-дисперсными. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к взаимодействию ее частиц и между частицами возникают контакты, образуется структура. Очевидно, что структурированная ДС – это связнодисперсная система.

Структурированные коллоидные системы делятся на **коагуляционные** и **конденсационно-кристаллизационные** [12], (также см. далее § 59). *Коагуляционные структуры* – гели, в которых частицы дисперсной фазы разделены прослойками дисперсионной среды, образуются за счет ван-дер-ваальсовых сил и обладают малой прочностью. Для этих структур характерны свойства *тиксотропии* (при определенных условиях свежееобразованные гели могут обратно переходить в золи) и *синерезиса*.

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются за счет непосредственного химического взаимодействия между частицами. Это взаимодействие часто приводит к тому, что частицы фазы, имея фазовые контакты, превращаются в твердую дисперсионную среду. Такое взаимодействие в связнодисперсных системах (с твердой дисперсионной средой) придает им твердость и хрупкость. Превращение коагуляционных структур в конденсационно-кристаллизационные является процессом необратимым [12].

Возникновение структур и их характер обычно определяют, измеряя механические свойства систем: вязкость, упругость, пластичность, прочность. Поскольку эти свойства связаны со структурой, их называют *структурно-механическими* [10–14].

Структурно-механические свойства систем исследуют методами *реологии*. **Реология – наука о деформациях и течении материальных систем.** Она изучает механические свойства системы по проявлению деформации под действием внешних напряжений.

Термин *деформация* означает относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. *Внешнее напряжение* – есть не что иное, как приложенное давление P .

В механике сплошных сред доказывается, что в случае несжимаемых материалов, каковыми являются большинство дисперсных систем, все виды деформации (растяжение, сжатие, кручение и др.) можно свести к основной – *деформации сдвига* под действием напряжения сдвига P ($\text{Н/м}^2 = \text{Па}$). Скорость деформации является скоростью сдвига. Деформацию выражают обычно посредством безразмерной величины γ . Скорость деформации определяется как $\frac{d\gamma}{d\tau} = \dot{\gamma}$, где τ – время воздействия на систему.

§ 52. Бесструктурные (свободнодисперсные) системы

Бесструктурные коллоидные системы (например, агрегативно устойчивые лиозоли), подобно чистым жидкостям, подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна. Они обладают постоянной вязкостью, не зависящей от приложенных нагрузок, и называются *ньютоновыми жидкостями* [10, 11, 21].

Закон Ньютона устанавливает связь между скоростью деформации и напряжением сдвига и формулируется следующим образом: *напряжение сдвига пропорционально скорости деформации*:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau} = \eta \dot{\gamma}, \quad (25.1)$$

где P – напряжение сдвига, поддерживающее напряжение жидкости, Па;

γ – величина деформации (течение) жидкости;

$\dot{\gamma}$ – скорость деформации;

η – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости или *динамической вязкостью*, Па · с. Величина $\frac{1}{\eta}$ (обратная вязкости) называется *текучестью*. Для ньютоновых жидкостей величина η (или текучесть) – величина постоянная, не зависящая от P .

Уравнение (25.1) отражает прямолинейную зависимость между скоростью деформации и напряжением сдвига (см. рис. 25.1).

Закон Пуазейля выражает зависимость объема жидкости, протекающей через трубку или капилляр, от приложенного давления:

$$Q = \frac{KP}{\eta}, \quad (25.2)$$

где Q – расход жидкости в единицу времени (скорость течения);

P – давление в трубе;

K – константа, определяемая геометрическими параметрами трубы или капилляра, для цилиндрической трубы $K = \pi r^4/8l$ (r и l – радиус и длина трубы соответственно).

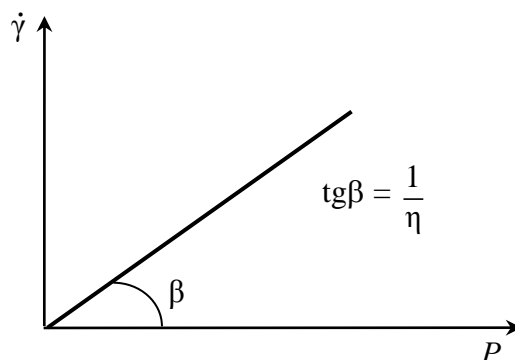


Рис. 25.1. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига

Из графической зависимости (см. рис. 25.2), отвечающей закону Пуазейля, видно, что скорость течения жидкости прямо пропорциональна давлению (при этом динамическая вязкость η не зависит от давления).

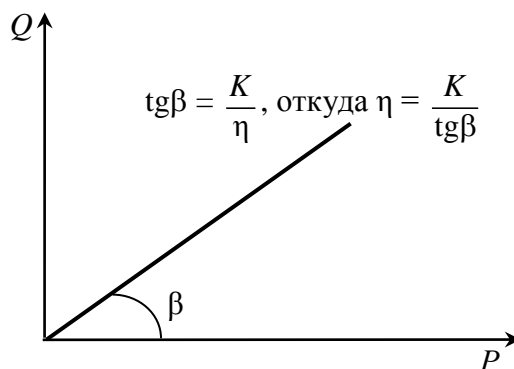


Рис. 25.2. Зависимость расхода жидкости Q от давления P

Закон Эйнштейна устанавливает зависимость вязкости η бесструктурной жидкой дисперсной системы от концентрации дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (25.3)$$

где η_0 – динамическая вязкость дисперсионной среды;

φ – объемная концентрация дисперсной фазы;

α – коэффициент, определяемый формой частиц дисперсной фазы.

Графическая зависимость, отвечающая закону Эйнштейна, приведена на рис. 25.3.

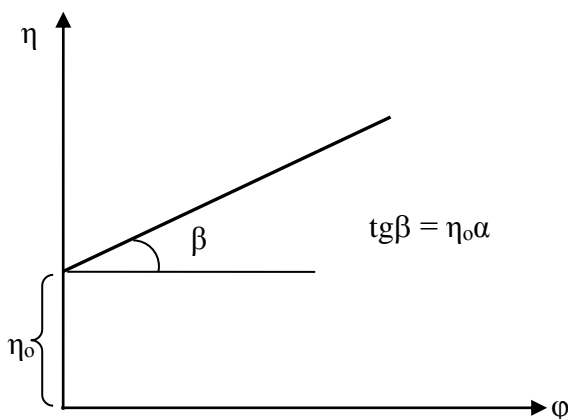


Рис. 25.3. Зависимость вязкости дисперсной системы η от объемной концентрации дисперсной фазы φ

Таким образом, *относительное приращение вязкости прямо пропорционально относительному содержанию дисперсной фазы*. Чем больше φ , тем сильнее выражено тормозящее влияние частиц, тем больше вязкость. Расчеты, проведенные Эйнштейном, показали, что для сферических частиц $\alpha = 2,5$, а для частиц другой формы $\alpha > 2,5$.

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, подчиняющиеся трем рассмотренным выше законам, можно отнести к ньютоновым жидкостям.

§ 53. Структурированные (связнодисперсные) системы

Все структурированные ДС в соответствии с их реологическими свойствами делятся на жидкообразные (предел текучести равен нулю, $P_T = 0$) и твердообразные ($P_T > 0$).

Жидкообразные структурированные системы. При наличии структуры взаимодействием между частицами дисперсной фазы пренебречь нельзя. Прилагаемое напряжение сдвига P не только заставляет жидкость течь, но и может разрушать существующую в ней структуру. Это неизбежно должно приводить к нарушению пропорциональности между прилагаемым напряжением P и скоростью деформации $\dot{\gamma}$: вязкость си-

стемы η становится величиной, зависимой от P . Следовательно, для таких жидкостей законы Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна не выполняются и такие жидкие системы называют *неньютоновыми жидкостями*.

Для описания связи между скоростью деформации $\dot{\gamma}$ и приложенным напряжением сдвига P обычно используется эмпирическое **уравнение Оствальда – Вейля**:

$$P = k\dot{\gamma}^n \text{ или } \eta = k\dot{\gamma}^{(n-1)}, \quad (25.4)$$

где k и n – постоянные величины, характеризующие данную жидкообразную систему.

При $n = 1$ (и значит $k = \eta$) уравнение (25.4) превратится в уравнение Ньютона (уравнение (25.1)). Таким образом, отклонение величины n от единицы характеризует степень отклонения свойств неньютоновых жидкостей от ньютоновых.

При $n < 1$ ньютоновская вязкость уменьшается с увеличением напряжения и скорости сдвига. Такие жидкости называются *псевдопластическими*. Если же $n > 1$, ньютоновская вязкость жидкости увеличивается при увеличении напряжения и скорости сдвига. Такие жидкости называются *дилатантными*.

Графическую зависимость скорости деформации $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига P называют *кривой течения*. На рис. 25.4 представлены типичные кривые течения жидкообразных систем.

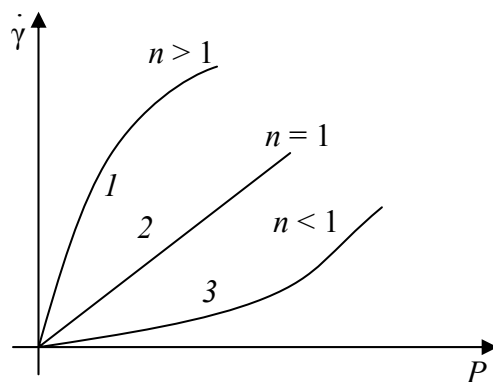


Рис. 25.4. Кривые течения различных жидкостей:
1 – дилатантные жидкости;
2 – ньютоновские;
3 – псевдопластические

На кривой течения псевдопластической жидкости имеются три характерных участка (рис. 25.5). На участке I (OA) система ведет себя подобно ньютоновой жидкости с большой вязкостью $\eta_{\max} = \text{ctg}\alpha_1$.

Такое поведение системы объясняется тем, что при малых скоростях течения структура, разрушаемая приложенной нагрузкой, успевает восстанавливаться. Такое течение называется *ползучестью*.

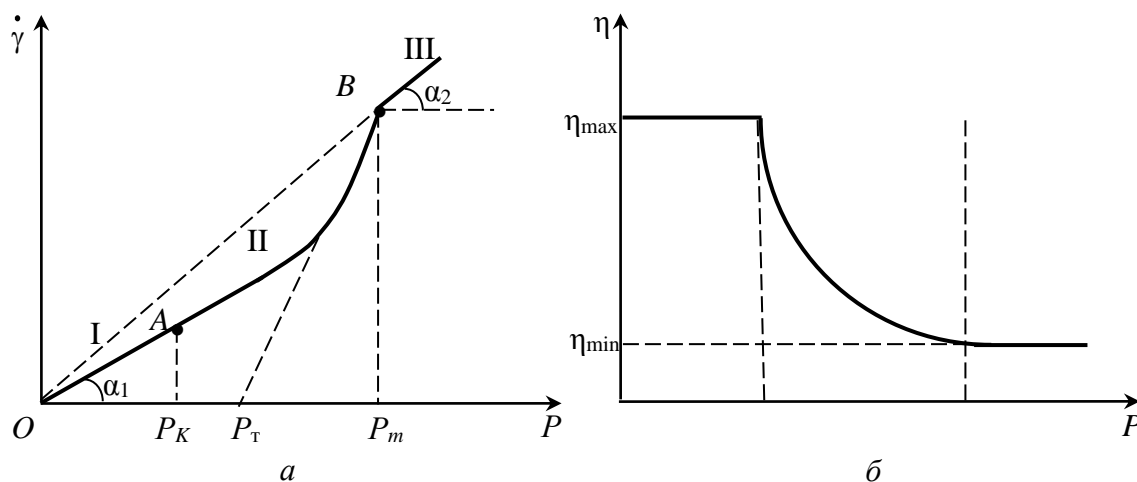


Рис. 25.5. Кривая течения (а) и зависимость вязкости от приложенного напряжения сдвига (б) для псевдопластической структурированной жидкообразной системы

Ползучесть – это медленное течение с постоянной вязкостью без прогрессирующего разрушения структуры.

Для слабоструктурированных систем участок I обычно небольшой и его практически невозможно обнаружить. Для сильноструктурированных систем область значений P , при которых наблюдается ползучесть, может быть весьма значительной. Напряжение P_K соответствует началу разрушения структуры. На участке II (AB) зависимость $\dot{\gamma}$ от P теряет линейный характер, при этом вязкость уменьшается. Это уменьшение связано с разрушением структуры. В точке B структура практически полностью разрушена. Напряжение, отвечающее этой точке, называется *предельным напряжением сдвига* P_m . При напряжениях $P > P_m$, когда структура системы разрушена, система течет подобно ньютоновой жидкости, имеющей вязкость $\eta_{\min} = \text{ctg} \alpha_2$.

Минимальное напряжение сдвига P_T , при котором ползучесть системы переходит в течение, называется *пределом текучести*. Чем прочнее структура, тем выше предел текучести. Расход жидкости в единицу времени Q , протекающей через трубу при $P < P_m$, можно рассчитывать по **уравнению Бингама**:

$$Q = \frac{K}{\eta_{\text{пл}}^*} (P - P_T), \quad (25.5)$$

где $\eta_{пл}^*$ – пластическая вязкость, она характеризует способность структуры к разрушению при изменении нагрузки (рассматривается зависимость $\eta_{пл}^* = f(P)$).

Прочность системы оценивается не только пределом текучести P_T , структуры, но и разностью ($\eta_{max} - \eta_{min}$). Чем больше эта разность, тем прочнее структура. Значения η_{max} и η_{min} могут различаться на несколько порядков. Так, для суспензии бентонитовой глины $\eta_{max} = 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с}$, а $\eta_{min} = 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Твердообразные структурированные системы. На рис. 25.6 изображена кривая течения твердообразной структурированной системы. Сравнивая эту кривую с кривой для жидкообразной структурированной системы (см. рис. 25.5), можно заметить, что по сравнению с последней, на кривой появился горизонтальный участок IV, совпадающий с осью абсцисс. Он заканчивается при достижении давления, равного P_s , называемого *статическим предельным напряжением сдвига*.

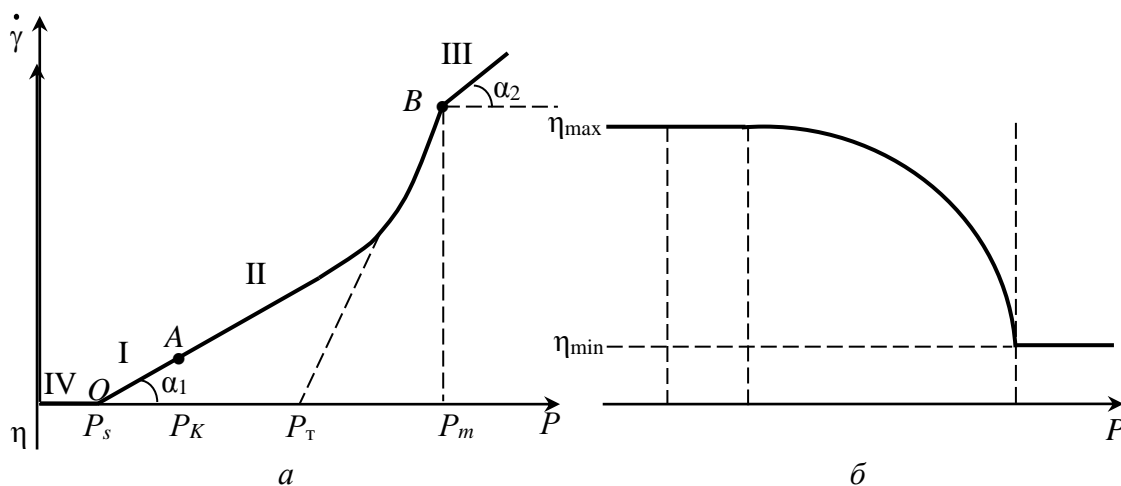


Рис. 25.6. Кривая течения (а) и зависимость вязкости от приложенного напряжения сдвига (б) для твердообразной структурированной системы

При $P < P_s$ система не только не течет, но и не проявляет свойств ползучести, $\eta = \infty$. Величина P_s характеризует прочность сплошной пространственной сетки.

При $P > P_s$ кривая течения твердообразной системы аналогична кривой течения жидкообразной системы, рассмотренной выше. Для твердообразных *упругопластичных* тел величина $\Delta\eta = \eta_{max} - \eta_{min}$ на много порядков больше, чем для жидкообразных, и при достижении предела текучести P_T наступает лавинообразное разрушение структуры с последующим пластическим течением.

В *упругохрупких* телах течение не наблюдается, так как напряжение, при котором происходит хрупкий разрыв, достигается раньше, чем предел текучести.

Таким образом, бесструктурные системы, жидкообразные коагуляционные и твердообразные системы различаются по структурно-механическим свойствам – вязкости, упругости, прочности и пластичности. Рассмотрев краткую характеристику этих систем, можно заключить:

- бесструктурные коллоидные системы, подобно чистым жидкостям, подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна. Они обладают постоянной вязкостью, не зависящей от приложенных нагрузок и называются ньютоновыми жидкостями;
- жидкообразные структурированные системы называются неньютоновыми жидкостями – их течение не подчиняется закону Ньютона, а вязкость зависит от напряжения сдвига. При некотором напряжении сдвига, называемом *предельным*, происходит полное разрушение структуры, и система течет подобно ньютоновой жидкости, при этом вязкость системы становится минимальной;
- твердообразные структурированные системы характеризуются наличием первого (статического) предельного напряжения сдвига, до достижения которого жидкость не течет и не проявляет свойства ползучести. Для многих твердообразных тел разрушение структуры происходит при напряжениях, меньших предела текучести.

Тема: УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 54. Виды устойчивости

Жизнь часто ставит противоположные задачи: либо надо сохранить данную дисперсную систему, сделать ее устойчивой (пищевые продукты, лекарственные препараты и др.), либо необходимо разрушить ее (очистка сточных вод, промышленных газовых выбросов и др.).

Например, кровь – это дисперсная система, устойчивая на протяжении всей жизни. Устойчивыми должны быть и многие продукты питания, лекарства и т. д. В то же время вода водоемов для использования в пищевых целях должна быть очищена, т. е. ее как ДС, содержащую в том числе и различные взвешенные частицы, надо разрушить.

Проблема устойчивости ДС – одна из важнейших в коллоидной химии и является актуальной, несомненно, лишь для лиофобных ДС.

Известный русский физико-химик Н. П. Песков (1920 г.) предложил различать *два вида устойчивости дисперсных систем: агрегативную* (т. е. термодинамическую) и *седиментационную* (или кинетическую) [10–13, 21].

Агрегативная устойчивость – это способность системы сохранять постоянную во времени *степень дисперсности* (размеры частиц фазы) и *индивидуальность частиц*, т. е. способность противостоять процессам агрегации. Отметим, что важным условием этого является сохранение интенсивности взаимодействия между частицами фазы.

Седиментационная устойчивость – это способность системы сохранять постоянное во времени *равномерное распределение частиц* дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды, т. е. способность противостоять процессам седиментации (оседания) или обратной седиментации (всплывания).

Следовательно, устойчивой является такая ДС, в которой сохраняются во времени размер частиц, их распределение по всему объему ДС, а также интенсивность межчастичного взаимодействия.

Агрегативная устойчивость – это *термодинамическая устойчивость*. Она определяется величиной избыточной поверхностной энергии Гиббса G (или величиной поверхностного натяжения σ), которая вызвана нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия на границе фаза – среда (на межфазной поверхности).

Ранее (см. § 5) отмечалось, что существует критерий Ребиндера – Щукина, который устанавливает критическое значение удельной

поверхностной энергии $\sigma_{кр}$, позволяющее оценить, к какому типу принадлежит данная ДС [12, 14].

Согласно этому критерию, если для данной ДС $\sigma > \sigma_{кр}$, то система термодинамически неустойчива, т. е. является лиофобной. В отсутствие стабилизаторов в такой ДС будут самопроизвольно протекать процессы агрегации, или укрупнения, частиц. Агрегация приводит к уменьшению площади поверхности и, как следствие, к уменьшению G . Если же для данной ДС $\sigma \leq \sigma_{кр}$, то такая система является термодинамически устойчивой, или лиофильной.

Седиментационная устойчивость – это *кинетическая устойчивость*. Она подразумевает противодействие гравитационной силе, вызывающей седиментацию, или выталкивающей силе, вызывающей всплывание либо обратную седиментацию частиц.

Противодействие этой силе зависит от размеров частиц, вязкости среды и соотношения плотностей фазы и среды.

Вспомним (см. § 44), что $F_{с\text{ед}} = V(\rho - \rho_0)g$, и, если $\rho > \rho_0$, то происходит прямая седиментация, а если $\rho < \rho_0$, то идет обратная седиментация.

Природа устойчивости данной ДС и характер протекания процессов разрушения зависят от многих факторов и, прежде всего, от концентрации частиц дисперсной фазы, их размеров, интенсивности взаимодействия между частицами и средой. Условием седиментационной устойчивости в свободнодисперсных системах является маленький размер частиц (как, например, в золях). Тогда действие силы тяжести уравнивается диффузионным потоком, направленным в противоположную сторону (устанавливается диффузионно-седиментационное равновесие). Однако в седиментационно-устойчивых системах может происходить агрегация (коагуляция) частиц под действием различных факторов. Она, в свою очередь, может привести к потере седиментационной устойчивости.

Микрогетерогенные и грубодисперсные системы являются седиментационно неустойчивыми из-за большого размера частиц. В этих системах наблюдается седиментация, которая может вызывать агрегацию частиц и приводить к потере агрегативной устойчивости.

Вместе с тем в случае концентрированных ДС нарушение агрегативной устойчивости может и не сопровождаться видимой седиментацией (седиментационным расслоением). В таких ДС высокая концентрация частиц часто приводит к их взаимодействию, т. е. образованию пространственной сетки, и в этом случае можно наблюдать переход из свободно- в связнодисперсную систему. Например, переход золя в гель при выпаривании или старении золя.

§ 55. Общее представление о расклинивающем давлении

Установлено, что величина избыточной поверхностной энергии, т. е. поверхностного натяжения σ , не является единственной причиной, определяющей агрегативную устойчивость ДС. Русский ученый **Б. В. Дерягин** показал, что агрегативная устойчивость обусловлена прежде всего знаком и величиной так называемого *расклинивающего давления* [10, 11].

Представление о расклинивающем давлении – одно из фундаментальных в коллоидной химии. Считается, что это давление возникает при сильном уменьшении толщины прослойки жидкой дисперсионной среды при сближении частиц дисперсной фазы на расстояния, при которых перекрываются их поверхностные слои (переходные зоны).

Например, для частиц, имеющих ДЭС, это расстояние составляет примерно $h \leq 2\lambda$ (см. рис. 26.1). Толщина такого слоя жидкости не превышает 100 нм.

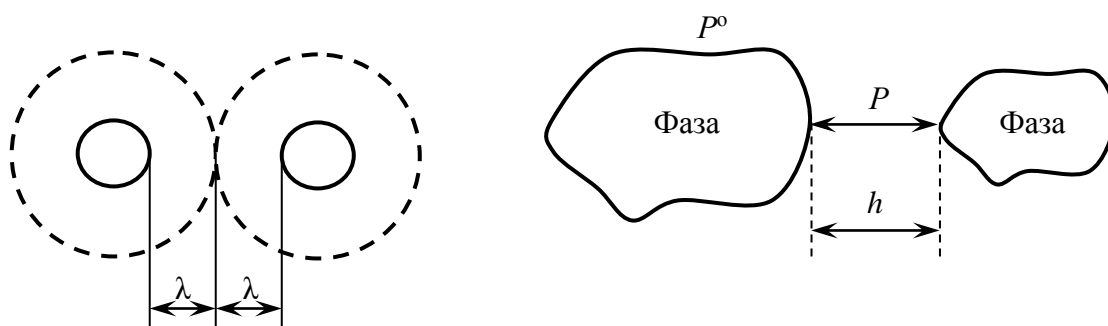


Рис. 26.1. Иллюстрация расстояния h между частицами, при котором между ними начинает возникать расклинивающее давление P

Расклинивающее давление возникает не только между двумя твердыми частицами, но и между жидкими или газообразными частицами фазы в системах с жидкой дисперсионной средой.

Если обозначить за P – давление в тонком слое (прослойке), а за P_0 – давление в объеме дисперсионной среды (жидкости), то величину расклинивающего давления можно выразить как

$$\Pi = P - P_0.$$

Π – это **разность между давлением в прослойке жидкости (P), разделяющей частицы, и давлением в объеме той же жидкой дисперсионной среды (P_0)**

или

Π – это **избыточное давление, действующее со стороны прослойки на ограничивающие ее поверхности частиц фазы и стремящееся «расклинить» их** (отсюда и название – расклинивающее давление).

Если $\Pi > 0$, то оно препятствует утоньшению пленки, а значит слипанию частиц, и такая система агрегативно устойчива. Если $\Pi < 0$, то частицы слипаются. (Следует отметить, что для ДС с газообразной средой расклинивающее давление всегда отрицательно.)

§ 56. Составляющие расклинивающего давления

Величина расклинивающего давления определяется природой действующих сил и может включать различные составляющие [11, 13]. Рассмотрим основные из них.

Молекулярная составляющая Π_m обусловлена силами межмолекулярного притяжения между частицами (силы Ван-дер-Ваальса). Это притяжение способствует сближению и агрегации частиц, поэтому ее вклад всегда отрицательный, т. е. $\Pi_m < 0$.

Электростатическая составляющая Π_e имеет место в системах, в которых на поверхности частиц есть ДЭС. Электростатическое взаимодействие проявляется только при перекрывании диффузных слоев двух частиц, т. е., как указывалось выше, при $h \leq 2\lambda$.

Электростатическая составляющая Π_e дает положительный вклад при сближении одинаково заряженных частиц (силы отталкивания) и отрицательный вклад – если частицы противоположно заряжены.

Структурная составляющая $\Pi_{стр}$ возникает при сближении частиц, имеющих сольватные (гидратные) оболочки. При перекрывании сольватных слоев резко изменяется их структура, и это приводит к появлению сил расталкивания, поэтому $\Pi_{стр} > 0$ (но бывает и $\Pi_{стр} < 0$).

Адсорбционная составляющая $\Pi_{адс}$ появляется при перекрывании адсорбционных слоев, включающих молекулы растворителя и растворенных веществ, например стабилизаторов. Силы отталкивания (или притяжения) обусловлены неравномерным распределением молекул растворенных веществ в прослойке жидкости. Чаще всего $\Pi_{адс} > 0$.

Стерическая составляющая $\Pi_{стер}$ имеет место, если поверхностные адсорбционные слои образованы молекулами длинноцепочечных ПАВ или ВМС. Перекрывание макромолекул или их сегментов ограничивает свободу конформаций (уменьшает энтропию) и ведет к увеличению поверхностной энергии G . Появление сил отталкивания в этом случае неизбежно ($\Pi_{стер} > 0$).

Общая величина и знак Π определяется суммой всех составляющих:

$$P = P_m + P_e + P_{\text{стр}} + P_{\text{адс}} + P_{\text{стер}}.$$

Для каждой конкретной системы вклад этих составляющих разный, и некоторые из них могут вообще отсутствовать.

Составляющие расклинивающего давления обуславливают так называемые **факторы устойчивости** дисперсных систем. Например, электростатическая P_e создает *электростатический* фактор, т. е. обеспечивает устойчивость за счет сил электростатического отталкивания. Величины $P_{\text{стр}}$ и $P_{\text{адс}}$ обеспечивают *адсорбционно-сольватный* фактор устойчивости. Стерическая составляющая $P_{\text{стер}}$ создает *структурно-механический* фактор (поверхностные слои обладают упругостью и механической прочностью).

(Подробнее о факторах устойчивости и природе сил, их обеспечивающих, см. в источниках [10, 11, 13, 14]).

§ 57. Основы теории ДЛФО

В коллоидной химии нет теории, которая бы при объяснении устойчивости (или неустойчивости) дисперсных систем учитывала все составляющие расклинивающего давления или все факторы устойчивости. Однако широкое применение получила теория, объясняющая поведение систем, устойчивость которых определяется двумя основными составляющими: электростатической составляющей P_e и молекулярной составляющей P_m [10–13, 21].

Теория ДЛФО разработана советскими учеными Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1937–1941 гг.) и позднее, независимо от них, голландцами Э. Фервейем и Я. Овербеком (отсюда и аббревиатура ДЛФО).

Согласно этой теории между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей их жидкой прослойки вследствие действия сил притяжения и отталкивания. Но в простейшем своем варианте *теория из сил притяжения учитывает только силы межмолекулярного притяжения* (ван-дер-ваальсово притяжение), *а из сил отталкивания – только электростатические силы*. Очевидно поэтому, что теория объясняет поведение тех лиофобных ДС, частицы которых на своей поверхности имеют ДЭС (причина наличия ДЭС: использование стабилизаторов ионогенного характера, адсорбция ионов растворенных в среде веществ, ориентация дипольных молекул растворителя и т. п.).

Согласно теории ДЛФО состояние ДС, т. е. ее устойчивость, определяется балансом этих двух сил, действующих между частицами.

Силы межмолекулярного притяжения определяют величину энергии притяжения $U_{\text{прит}}$, а силы электростатического отталкивания – величину энергии отталкивания $U_{\text{отт}}$. Эти же силы определяют величину и знак общей потенциальной энергии взаимодействия двух частиц U . Следовательно, общая энергия будет включать

$$U = U_{\text{прит}} + U_{\text{отт}}. \quad (26.1)$$

В соответствии с (26.1), общая потенциальная энергия равна сумме энергий притяжения и отталкивания.

Знак и величина U определяют устойчивость данной ДС. Рассмотрим подробнее две ее составляющие.

Энергия притяжения $U_{\text{прит}}$ обусловлена межмолекулярными силами притяжения (силы Ван-дер-Ваальса). Действие этих сил отрицательно сказывается на устойчивости, поэтому энергию притяжения считают отрицательной по величине ($U_{\text{прит}} < 0$). Межмолекулярные силы обладают большим радиусом действия. Для двух сферических частиц $U_{\text{прит}}$ изменяется с расстоянием по степенной зависимости:

$$U_{\text{прит}} = -\frac{Ar}{12h^2}, \quad (26.2)$$

где A – константа межмолекулярного взаимодействия, или константа Гамакера;

r – радиус частиц;

h – расстояние между двумя частицами.

Общий вид зависимости $U_{\text{прит}} = U_{\text{прит}}(h)$ представлен на рис. 26.2, а.

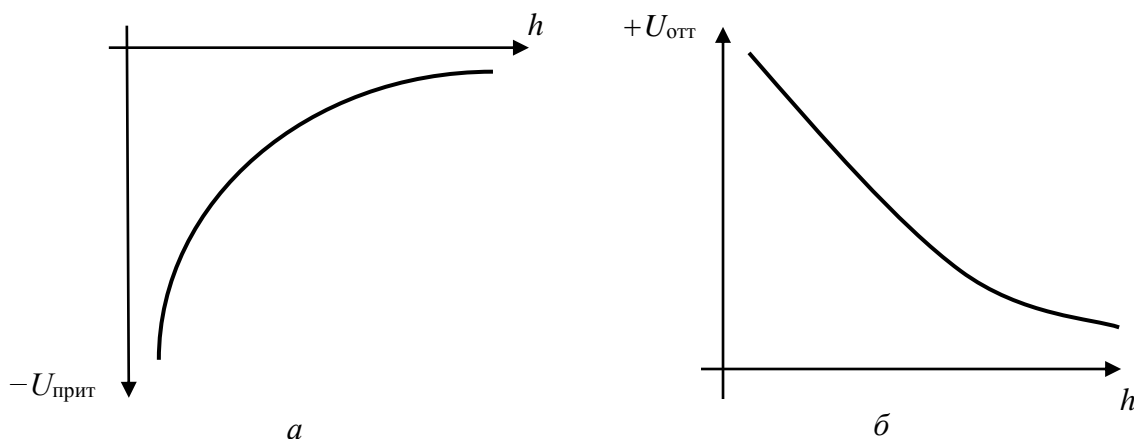


Рис. 26.2. Зависимость энергии притяжения $U_{\text{прит}}$ (а) и энергии отталкивания $U_{\text{отт}}$ (б) от расстояния h между частицами

Как следует из уравнения (26.2), при $h \rightarrow 0$ величина $U_{\text{прит}} \rightarrow -\infty$, а при увеличении h величина $U_{\text{прит}} \rightarrow 0$, оставаясь отрицательной.

Энергия отталкивания $U_{\text{отт}}$ обусловлена силами электростатического отталкивания (кулоновские силы). Эти силы увеличивают устойчивость системы, т. е. положительно сказываются на U , поэтому $U_{\text{отт}}$ принято считать положительной величиной ($U_{\text{отт}} > 0$). Электростатические силы возникают только при перекрывании диффузных слоев двух частиц, т. е. когда частицы сближаются на расстояния $h \leq 2\lambda$. Величина $U_{\text{отт}}$ изменяется в зависимости от расстояния h по экспоненциальному закону, и в общем виде эту зависимость можно представить следующим уравнением:

$$U_{\text{отт}} = \text{const } \varphi_o^2 \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right), \quad (26.3)$$

где φ_o – потенциал поверхности (ядра коллоидной частицы),

λ – толщина диффузного слоя противоионов ДЭС.

Зависимость $U_{\text{отт}}$ от величины h имеет вид, представленный на рис. 26.2, б.

Как следует из (26.3), при $h \rightarrow 0$, величина $U_{\text{отт}} \rightarrow \text{const}$. При этом чем меньше h и больше толщина диффузного слоя λ , тем больше $U_{\text{отт}}$.

Очевидно, что при больших расстояниях между частицами обе энергии стремятся к нулю, оставаясь одна – положительной ($U_{\text{отт}}$), а другая – отрицательной ($U_{\text{прит}}$) величиной.

Кривую общей потенциальной энергии U взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния между ними получают графическим суммированием (сложением ординат) двух кривых (отметим, что степенная функция убывает с увеличением расстояния медленнее, чем экспоненциальная). Общий вид этой кривой представлен на рис. 26.3.

На кривой можно выделить три области: область малых расстояний ab , область средних расстояний bc и область дальних расстояний между частицами cd .

На очень малых расстояниях (ab) между частицами преобладают силы притяжения, и они достаточно велики ($U_{\text{прит}} \gg U_{\text{отт}}$). На кривой имеется **I потенциальная яма U_1** , или **первичный минимум**. Величина U_1 объясняет причину слипания частиц при непосредственном контакте, т. е. в результате ближнего взаимодействия.

На средних расстояниях (bc) преобладают силы отталкивания ($U_{\text{отт}} \gg U_{\text{прит}}$). Возникает потенциальный барьер $U_{\text{мах}}$, препятствующий сближению частиц на близкие расстояния. Очевидно, что чем

больше ϕ_0 и толщина диффузного слоя λ (см. уравнение (26.3)), тем больше энергия отталкивания, а значит и U_{\max} , тем более такая система агрегативно устойчива.

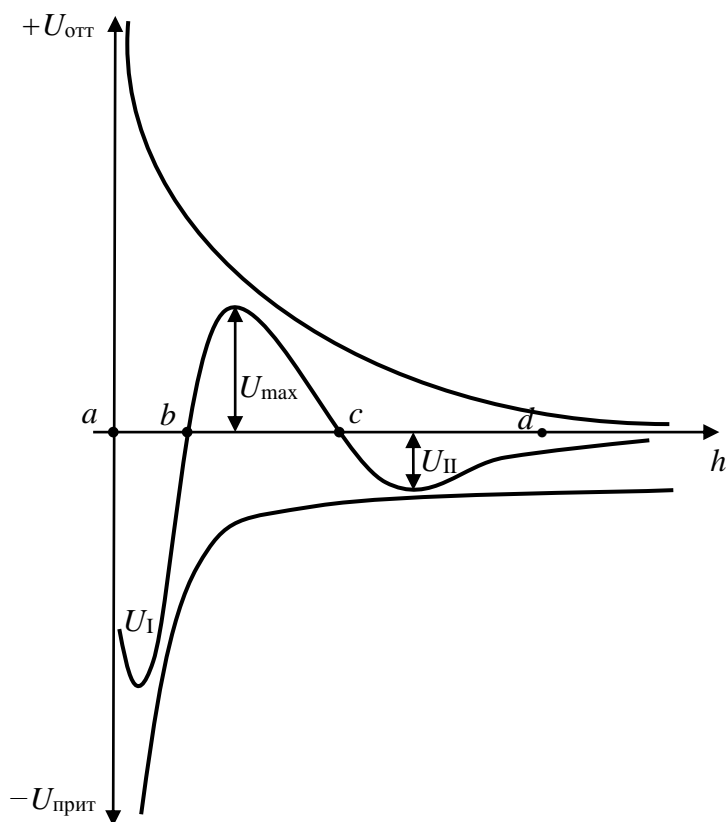


Рис. 26.3. Зависимость общей потенциальной энергии взаимодействия двух частиц U в зависимости от расстояния h между ними

На дальних расстояниях (cd) имеем **II потенциальную яму U_{II}** , или **вторичный минимум**. Это значит, что на больших расстояниях, также как и на малых, преобладают силы притяжения, но они невелики: $U_{II} \ll U_I$. На больших расстояниях возможно *дальнее взаимодействие частиц через прослойку среды* (см. § 58).

Тема: РАЗРУШЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 58. Виды кривой общей потенциальной энергии взаимодействия двух частиц

Вид и положение кривой общей потенциальной энергии U взаимодействия двух частиц в данной системе определяют поведение системы, т. е. ее агрегативную устойчивость (или возможность коагуляции). Но для оценки состояния системы надо знать не только зависимость потенциальной энергии U от расстояния h между частицами, но и величину средней кинетической энергии самих частиц дисперсной фазы при данных условиях (вспомним, что $E_{\text{кин}} \sim kT$). Выделяют четыре основных вида кривой общей потенциальной энергии ($U = f(h)$), которые представлены на рис. 27.1.

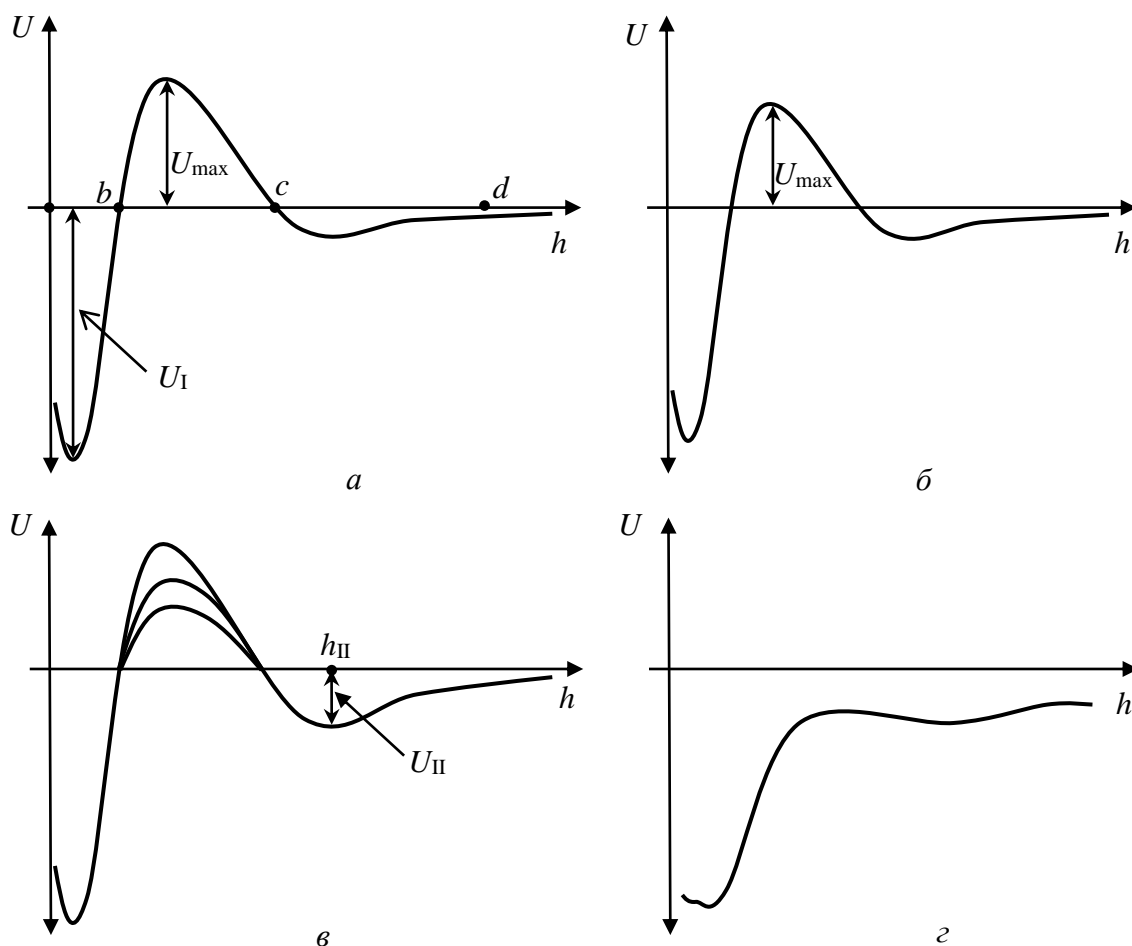


Рис. 27.1. Виды кривой общей потенциальной энергии U взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния между ними h в лиофобных золях:
 а – для устойчивых систем; б – менее устойчивых систем;
 в – систем, в которых возможно гелеобразование; г – неустойчивых систем

На рис. 27.1, *а* представлена кривая для агрегативно устойчивой ДС. Величина Π потенциальной ямы мала или отсутствует ($U_{\Pi} \ll kT$), что не мешает частицам сближаться на меньшие расстояния. При сближении частиц на средние расстояния ($h \approx c$) между ними возникают значительные силы отталкивания: существует большой потенциальный барьер U_{\max} . Если его величина превышает кинетическую энергию самых быстрых частиц ($U_{\max} \gg kT$), то они, сближаясь на средние расстояния, не могут преодолеть потенциальный барьер (силы отталкивания) и подойти на близкие расстояния, на которых возможно слипание частиц. В такой системе частицы не взаимодействуют, поэтому система *агрегативно устойчива*.

Системы с небольшим потенциальным барьером U_{\max} (рис. 27.1, *б*) менее устойчивы, так как самые быстрые частицы в них, у которых $kT \approx U_{\max}$, могут преодолеть силы отталкивания (потенциальный барьер) и подойти на близкие расстояния. И только эти самые быстрые частицы в результате ближнего взаимодействия слипаются (коагулируют).

Если же потенциальный барьер очень мал или вообще отсутствует, то система агрегативно неустойчива (рис. 27.1, *г*). На любых расстояниях между частицами действуют силы притяжения. Частицы лиофобных золь в таких ДС сближаются в броуновском движении до наименьших расстояний и слипаются (коагулируют) *в результате ближнего взаимодействия*. Образуются плотные мелкокристаллические осадки.

Особый интерес представляет кривая, когда глубина Π потенциальной ямы велика и превышает энергию большинства частиц, т. е. $U_{\Pi} \gg kT$. В таких системах, независимо от величины потенциального барьера U_{\max} , происходит *дальнее взаимодействие частиц через прослойку среды*. Это значит, что частицы, приблизившись на расстояния, равные $\approx h_{\Pi}$, не могут ни разойтись, ни сблизиться: они находятся в устойчивом состоянии с минимальной энергией (в потенциальной яме). Силы взаимодействия между частицами приводят к образованию рыхлых, желеобразных структур – *гелей*. Гели представляют каркасы из частиц дисперсной фазы, взаимодействующих через дисперсионную среду.

Этот вид кривой характерен для систем, в которых происходит переход из свободнодисперсной в связнодисперсную систему, в частности, из золя в гель. При механическом воздействии, например встряхивании, свежееобразованные гели легко разрушаются и вновь переходят в золь (в свободнодисперсную систему). Аналогичный эффект оказывают разбавление, нагревание.

Явление обратимого перехода из свободнодисперсной в связнодисперсную систему называется тиксотропией. Тиксотропию можно также охарактеризовать как способность самопроизвольно восстанавливать свою структуру после разрушения.

Тиксотропия более характерна для систем с вытянутой формой частиц дисперсной фазы, например в золях гидроксидов металлов, в системах вирусов, бактерий и т. п. Этой способностью обладают также пигменты и наполнители лаков, красок (рис. 27.2, *а* и *б*).

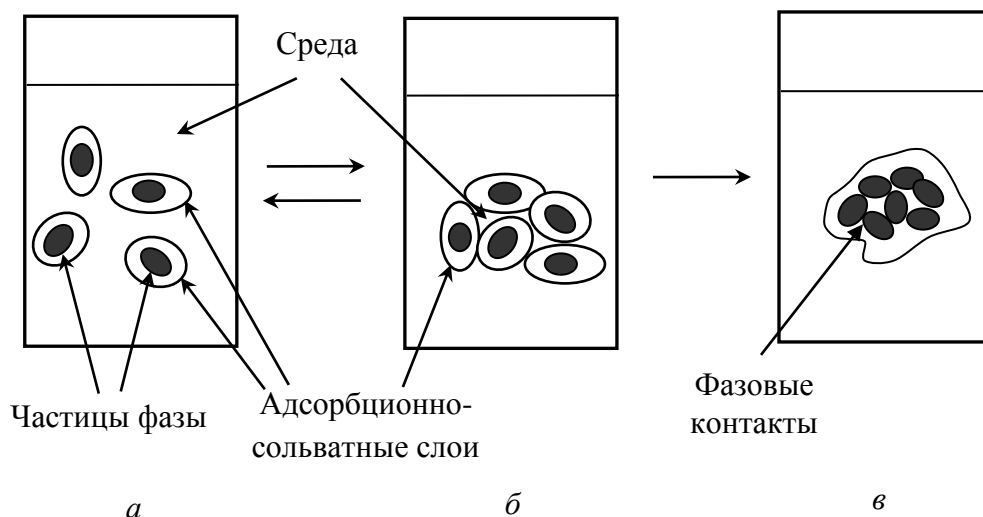


Рис. 27.2. Иллюстрация образования из гидрозоля (*а*) коагуляционных (*б*) и конденсационно-кристаллизационных (*в*) структур с вытянутой формой частиц фазы:
а – золь; *б* – гель; *в* – ксерогель

Если полученные в результате дальнейшего взаимодействия структуры содержат между частицами фазы прослойки среды и в них нет непосредственного фазового контакта между частицами, то они называются **коагуляционными** (см. рис. 27.2, *б*). Коагуляционные структуры (гели) непрочны и обратимы (по отношению к механическому воздействию).

Если же в результате каких-либо процессов – старения, спекания, обезвоживания – возникают фазовые контакты между частицами, то коагуляционные структуры переходят в **конденсационно-кристаллизационные** (ксерогели) (см. рис. 27.2, *в*). Такие системы отличаются определенной прочностью и не проявляют тиксотропных свойств: они необратимы по отношению к механическому воздействию. Фазовые контакты в них обусловлены силами когезии [10, 11]. Свойства систем, имеющих такие структуры, см. также в § 51.

§ 59. Причины разрушения дисперсных систем

Под разрушением ДС понимают нарушение ее агрегативной и/или седиментационной устойчивости, приводящее к изменению размеров частиц, нарушению их равномерного распределения и разделению системы на макроскопические фазы. Разрушение может начинаться как с нарушения агрегативной, так и седиментационной устойчивости. Первичность того или иного процесса определяется в основном природой ДС, размерами и концентрацией частиц фазы.

Для седиментационно устойчивых систем, например лиофобных золь, разрушение начинается с агрегации частиц. Движущаяся сила процесса агрегации – уменьшение избыточной энергии Гиббса G .

Вспомним, что на величину G можно повлиять двумя способами: $dG = \sigma dS + S d\sigma$. Поэтому в отсутствие факторов, способных уменьшить $\sigma_{\text{частица} - \text{среда}}$, единственным процессом, приводящим к уменьшению избыточной энергии, будет уменьшение площади межфазной поверхности $S_{\text{МФП}}$, которое происходит в результате слипания частиц – коагуляции.

Коагуляция, коалесценция и седиментационное разделение свойственны системам с легкоподвижной дисперсионной средой – жидкой или газовой. Изотермическая перегонка может иметь место при любом фазовом состоянии среды, в том числе и твердом. Причем в случае твердой дисперсионной среды (системы t_1/t_2) этот процесс является единственным механизмом изменения дисперсности (см. § 19).

В общем случае, чтобы разрушить ДС надо уменьшить вклад положительных составляющих в величину расклинивающего давления Π . В соответствии с теорией ДЛФО, необходимо уменьшить или разрушить потенциальный барьер U_{max} , т. е. уменьшить энергию отталкивания $U_{\text{отт}}$.

Следовательно, любые факторы, приводящие к уменьшению $U_{\text{отт}}$, будут вызывать слипание или коагуляцию частиц дисперсной фазы, а значит, уменьшать агрегативную устойчивость системы [10–14].

§ 60. Явление коагуляции

Коагуляция – это процесс слипания частиц дисперсной фазы. Первыми признаками коагуляции в зависимости от типа дисперсной системы могут быть: помутнение, увеличение размеров капель, пузырьков, изменение окраски и, как правило, последующая седимента-

ция (разделение системы на две фазы). Так происходит разрушение высокодисперсных систем и некоторых микрогетерогенных. В грубо-дисперсных системах можно сразу наблюдать седиментацию, которая может сопровождаться и агрегацией частиц.

Коагуляцию могут вызывать как внешние факторы – температура, встряхивание, различные излучения – так и химические агенты. **Вещества, вызывающие коагуляцию, называются коагуляторы** (или коагулянты).

Эффективность коагулирующего действия того или иного коагулятора зависит от природы ДС и типа используемого стабилизатора. Для систем, имеющих на поверхности частиц фазы ДЭС, эффективными коагуляторами могут быть электролиты, ионогенные коллоидные ПАВ и полиэлектролиты (ВМС).

Отметим, что введение этих веществ может как увеличивать величину U_{\max} , так и уменьшать ее. В зависимости от концентрации они могут играть роль и стабилизаторов, и коагуляторов.

§ 61. Коагуляция гидрозолей под действием электролитов

Действие электролитов на устойчивость растворов золей было известно еще в конце XIX в. Характеристикой коагулирующего действия электролита является порог коагуляции γ .

Порог коагуляции γ – это минимальное количество (моль) электролита, которое вызывает коагуляцию 1 л золя за определенный промежуток времени:

$$\gamma = \frac{C_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}}}.$$

Размерность γ выражается в моль/дм³. Часто для характеристики коагулирующего действия используют обратную величину, которую называют *коагулирующей способностью*: $\beta = \frac{1}{\gamma}$. Очевидно, чем меньше электролита надо для коагуляции одного и того же золя (чем меньше порог), тем выше его коагулирующая способность.

В чем причина коагулирующего действия электролитов по отношению к гидрозолям? В соответствии с теорией ДЛФО к уменьшению устойчивости будет приводить снижение величины потенциального

барьера U_{\max} , а это значит, сил электростатического отталкивания между частицами.

Как следует из формулы для энергии отталкивания

$$U_{\text{отт}} = \text{const } \varphi_0^2 \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right),$$

уменьшение φ_0 или ζ , приводящее к сжатию ДЭС, т. е. уменьшению λ , вызывает уменьшение $U_{\text{отт}}$.

Добавление электролитов может оказывать влияние как на количество потенциалопределяющих ионов, т. е. на величину потенциала поверхности φ_0 , так и на количество противоионов, т. е. на величину ζ -потенциала (потенциала диффузного слоя φ_δ). В любом случае будет уменьшаться толщина диффузного слоя λ [10].

§ 62. Механизмы электролитной коагуляции

В зависимости от природы электролита различают два типа или механизма коагуляции под действием электролитов: *концентрационную* и *нейтрализационную* [10, 12, 14].

Концентрационная коагуляция происходит при добавлении *индифферентных электролитов*, ионы которых не способны к специфической адсорбции на поверхности частиц фазы, и вызвана увеличением концентрации противоионов в растворе.

При увеличении концентрации ПИ в растворе происходит переход части ПИ из диффузного в адсорбционный слой, в результате чего уменьшается величина ζ -потенциала (в то время как потенциал поверхности остается постоянным: $\varphi_0 = \text{const}$). При увеличении концентрации ПИ увеличивается также ионная сила раствора. Все это приводит к уменьшению толщины диффузного слоя λ , и в конечном итоге – к уменьшению сил отталкивания (см. § 41, 57).

Этот тип коагуляции характерен для гидрозолей с высоким потенциалом поверхности ($\varphi_0 \geq 100$ мВ).

Нейтрализационная коагуляция происходит при добавлении *неиндифферентных электролитов*, ионы которых способны адсорбироваться на поверхности частиц фазы, и вызвана нейтрализацией заряда поверхности φ_0 в результате адсорбции этих ионов.

Снижение φ_0 происходит в результате связывания уже имеющихся ПОИ с адсорбирующимися на поверхности ионами коагулятора, причем ионы последнего должны иметь противоположный по знаку заряд уже имеющимся ПОИ. Уменьшение φ_0 , в свою оче-

редь, приводит к снижению ζ -потенциала и сжатию ДЭС, т. е. уменьшению λ .

Данный механизм реализуется при небольшом заряде частиц ($\varphi_0 \leq 50$ мВ).

§ 63. Закономерности электролитной коагуляции

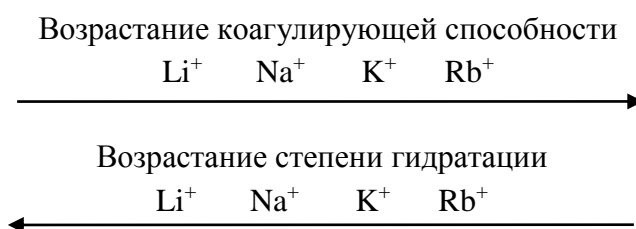
Экспериментально установлены следующие закономерности процесса коагуляции электролитами (правила коагуляции) [10, 13, 14]:

- коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении критического значения ζ -потенциала, которое составляет $|\zeta| = 25\text{--}30$ мВ;

- коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы: его называют *ионом-коагулятором*;

- коагулирующая способность зависит от заряда иона-коагулятора. Существует эмпирическое **правило Шульце – Гарди** (впервые установлено Шульце в 1882 г. и дополнено Гарди в 1900 г.): **с увеличением заряда иона-коагулятора порог коагуляции уменьшается (коагулирующая способность увеличивается)**. При этом пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов относятся как: $\gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} \approx 500 : 25 : 1$ или приближенно: $\gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} \approx 100 : 10 : 1$;

- в ряду неорганических ионов с одинаковым зарядом коагулирующая способность возрастает с уменьшением степени их гидратации. Например, в ряду одновалентных катионов и анионов коагулирующая способность увеличивается в лиотропных рядах (см. § 39). Для однозарядных катионов можно записать



- в осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее.

§ 64. Взаимное влияние ионов на процесс коагуляции

Процесс коагуляции осложняется в случае применения смеси электролитов [12, 21].

Эффект совместного присутствия различных ионов имеет большое значение для решения практических задач. Например, их взаимное влияние необходимо знать при использовании лекарственных препаратов, применении стабилизирующих добавок в пищевых продуктах и т. д.

Использование двух или более электролитов (смеси ионов) может приводить к трем возможным эффектам. Их действие может быть:

а) **аддитивным**, т. е. для начала коагуляции требуется такое же количество смеси, как и любого из них по отдельности;

б) **антагонистическим**, т. е. совместное присутствие вызывает ослабление действия каждого, а это значит, что для начала коагуляции требуется большее количество смеси, чем одного из них;

в) **синергетическим**, когда совместное присутствие усиливает действие каждого из электролитов. В этом случае для начала коагуляции смеси электролитов требуется меньше, чем одного из них.

§ 65. Разновидности коагуляции

Взаимная коагуляция разнородных ДС с различными по составу, размерам и заряду частицами называется **гетерокоагуляцией**.

Гетерокоагуляция имеет большое значение для практики, например, она используется для очистки промышленных и сточных вод и в процессах водоподготовки. Частицы почвы или микрофлоры, имеющие отрицательный заряд, коагулируют при добавлении минеральных коагулянтов: солей $Al(III)$, $Fe(III)$, $Mg(II)$ и т. п. Эти соли в результате гидролиза образуют малорастворимые в воде гидроксиды, т. е. золи, частицы которых имеют положительный заряд. Происходит *взаимная коагуляция* разноименно заряженных частиц, и образованные агрегаты выпадают в осадок. (Энергетический барьер отсутствует). Взаимная коагуляция – это разновидность гетерокоагуляции.

Гетерокоагуляции аналогичен процесс флокуляции. **Флокуляция – это образование рыхлых агрегатов (флокул) из частиц грубодисперсных систем при действии на них ВМС.** Эти вещества называются *флокулянтами* [14].

Осаждение и прилипание (адгезия) частиц дисперсной фазы на макроповерхностях тел, помещенных в ДС, называется **гетероадагуляцией**. Процессу способствует наличие на поверхностях противоположных зарядов. Гетероадагуляция лежит, например, в основе получения некоторых покрытий, пленок, используется при модифицировании поверхности [10].

В природе коагуляция коллоидов, содержащихся в пресной воде, происходит под влиянием электролитов морской воды. Например, плодородные дельты больших рек – Тигра, Евфрата, Нила, Волги и др. – возникли в результате того, что частички плодородных почв и ила, присутствовавшие в речной воде в виде золь и суспензий, при встрече с соленой водой морей и океанов, содержащей ионы Na^+ , Cl^- , K^+ и т. д., коагулируют и выпадают в осадок.

Так, прозрачные воды Голубого Нила (с гор Эфиопии) содержат минеральные соли. Белый Нил (берет начало в болотистых почвах) – мутный, в нем имеется большое количество гумусовых веществ, защищающих золи и частицы суспензий от коагуляции. При слиянии двух рек вода остается мутной, но при впадении в Средиземное море происходит коагуляция золь под действием ионов морской воды.

Лиофильные коллоидные системы также коагулируют, но при условии, что концентрация прибавляемого электролита велика – порядка молей на литр. Их коагуляция не подчиняется правилу Шульце – Гарди.

§ 66. Скорость коагуляции. Теория быстрой коагуляции Смолуховского

Скорость коагуляции v – это изменение числа частиц дисперсной фазы в единицу времени:

$$v = -\frac{dv}{d\tau}, \quad (27.1)$$

где v – количество частиц фазы в единице объема ДС (частичная концентрация), част./дм³ или част./м³. Поскольку скорость – величина положительная, то перед убылью частиц в правой части (27.1) ставим «–».

Скорость коагуляции зависит от многих факторов: природы золь, концентрации и природы электролита-коагулятора, температуры, вязкости среды и др. Кривая зависимости скорости коагуляции от концентрации добавляемого электролита имеет вид, представленный на рис. 27.3, и включает *три области*:

I – область устойчивости, или *скрытой коагуляции*. Если коагуляция в системе и происходит, то не видна невооруженным глазом. В этой области концентраций электролита скорость коагуляции не зависит от его концентрации ($v \neq v(c)$). Для таких систем характерна потенциальная кривая с высоким барьером U_{\max} (рис. 27.1, а);

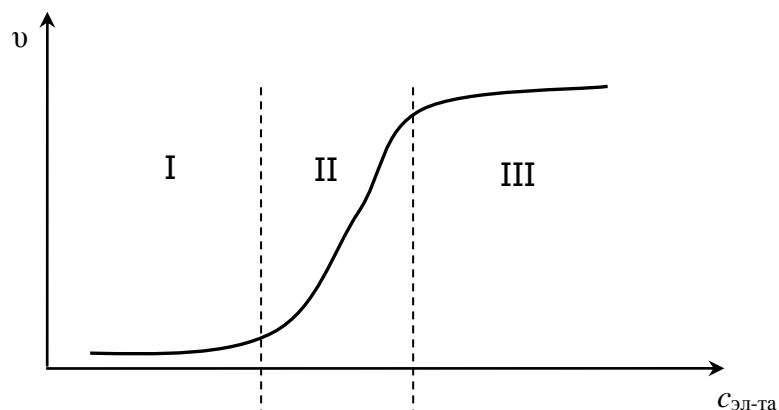


Рис. 27.3. Зависимость скорости коагуляции v от концентрации добавленного электролита $c_{эл-та}$

II – область *медленной коагуляции*, которая начинается при некоторой c_m (по c_m рассчитывают *порог медленной коагуляции* γ_m). Медленная коагуляция может протекать часами или сутками и имеет место в системах с небольшой величиной потенциального барьера U_{max} , который меньше энергии самых быстрых частиц (рис. 27.1, б). В таких системах только эти частицы могут преодолеть силы отталкивания и сблизиться на близкие расстояния, на которых происходит слипание (т. е. коагулируют только некоторые самые быстрые частицы). В этой области скорость коагуляции зависит от концентрации добавляемого электролита ($v = v(c)$);

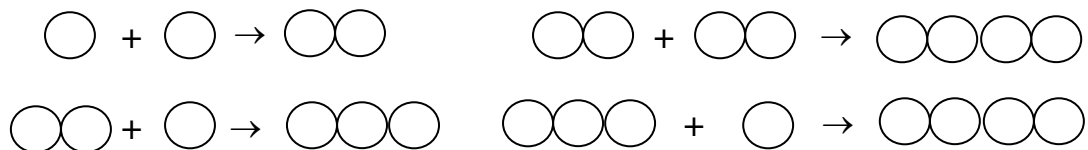
III – область *быстрой коагуляции*, в которой скорость измеряется секундами, минутами и не зависит от концентрации добавляемого электролита. При таких концентрациях электролита каждое столкновение частиц приводит к слипанию, так как потенциальный барьер U_{max} отсутствует, при этом II потенциальная яма мала: вся кривая $U = U(h)$ лежит в области отрицательных значений (рис. 27.1, г). Быстрая коагуляция начинается при некоторой c_b , по величине которой рассчитывают *порог быстрой коагуляции* γ_b [14, 21].

Область быстрой коагуляции определяется как область концентраций электролита, при которых все соударения эффективны.

Кинетика процесса быстрой коагуляции была разработана в 1916 г. польским ученым Смолуховским [11, 12], т. е. гораздо раньше теории устойчивости коллоидных систем. В своей теории он исходил из следующих предположений:

- частицы дисперсной фазы имеют коллоидные размеры и перемещаются в результате броуновского движения;
- система монодисперсна ($r = \text{const}$), и частицы имеют сферическую форму;

• в процессе коагуляции возможно столкновение только двух частиц (трех и более – маловероятно). Например:



и т. п.

Такое представление о процессе коагуляции позволило Смолуховскому применить для его описания элементы формальной кинетики и рассматривать слипание двух частиц как элементарную (необратимую) реакцию 2-го порядка. Тогда скорость этого процесса можно представить следующим кинетическим уравнением:

$$v = K_k v^2, \quad (27.2)$$

где K_k – константа скорости быстрой коагуляции.

Учитывая уравнение (27.1), можно записать дифференциально-кинетическое уравнение для скорости процесса коагуляции:

$$-\frac{dv}{d\tau} = K_k v^2. \quad (27.3)$$

Разделим переменные в (27.3) и проинтегрируем:

$$\int_{v_0}^v \left(-\frac{dv}{v^2} \right) = \int_{\tau=0}^{\tau} K_k d\tau.$$

Приняв за начальные условия время $\tau = 0$, когда начальная концентрация частиц фазы равнялась v_0 , а за конечные – момент времени τ , когда концентрация частиц разных размеров уменьшилась до v , после интегрирования получим

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = K_k \tau, \quad (27.4)$$

откуда

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} + K_k \tau \quad (27.5)$$

или

$$v = \frac{v_0}{1 + v_0 K_k \tau}. \quad (27.6)$$

Из условия, что $v = v_0 / 2$, можно получить *время половинной коагуляции* $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{v_0 K_k}. \quad (27.7)$$

Можно переписать (27.6), подставив в его знаменатель величину v_0 , выраженную из последнего уравнения:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau / \tau_{1/2}}. \quad (27.8)$$

Уравнения (27.6) и (27.8) являются основными в теории быстрой коагуляции Смолуховского.

Очевидно, что, имея набор экспериментальных данных зависимости текущего числа частиц от времени $v = v(\tau)$, можно построить график в координатах уравнения (27.5). Общий вид указанной зависимости представлен на рис. 27.4 и полностью идентичен по виду зависимости обратной концентрации от времени для элементарных реакций 2-го порядка (см. § 36).

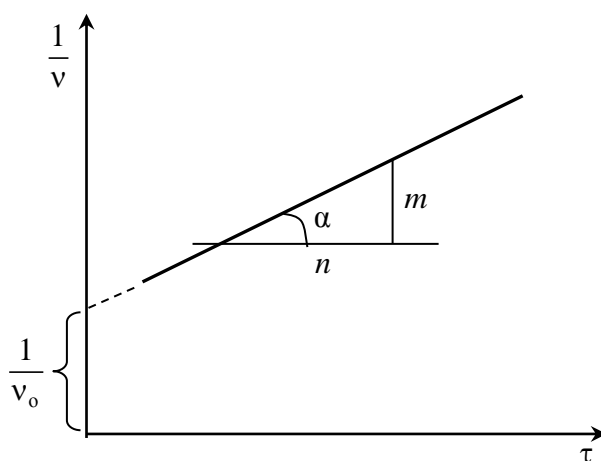


Рис. 27.4. Графическая зависимость величины $\frac{1}{v}$ от времени τ , прошедшего с момента приливания электролита-коагулятора

Экстраполяция прямой на ось ординат дает величину $\frac{1}{v_0}$, а тангенс угла ее наклона — величину K_k .

Установлено, что величина константы скорости коагуляции $K_k \sim \frac{T}{\eta}$. Следовательно, с ростом температуры T и уменьшением вяз-

кости среды η величина K_k будет увеличиваться, т. е. скорость коагуляции будет расти.

Учитывая (27.7), можно записать, что $\tau_{1/2} \sim \frac{\eta}{T}$. Следовательно, для повышения агрегативной устойчивости ДС, т. е. для увеличения $\tau_{1/2}$, необходимо повышать вязкость среды и понижать температуру.

Уравнение Смолуховского можно применить и к описанию процесса *медленной коагуляции*, если ввести коэффициент α , учитывающий долю эффективных соударений (долю слипшихся частиц по отношению к сблизившимся) [11, 12]. Тогда уравнение для этого процесса будет иметь вид

$$v = \frac{v_0}{1 + \alpha v_0 K_k \tau}.$$

Реальные системы – полидисперсны. *Теория быстрой коагуляции полидисперсных систем была развита Мюллером*. Основными выводами его теории являются:

- полидисперсные системы коагулируют быстрее, чем монодисперсные;
- крупные частицы выступают в роли зародышей коагуляции;
- в присутствии крупных частиц мелкие исчезают быстрее, чем в их отсутствие;
- плоские частицы коагулируют с такой же скоростью, что и сферические.

Тема: ЛИОФОБНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ

ЭМУЛЬСИИ

§ 67. Общая характеристика эмульсий

Эмульсии – это дисперсные системы, в которых одна жидкость диспергирована в другой, т. е. обе фазы – жидкие, поэтому их можно обозначить как $ж_1 / ж_2$. Очевидно, что жидкости должны быть нерастворимы или слаборастворимы друг в друге. Одной из фаз обычно является полярная жидкость или вода (В), а второй – неполярная жидкость или масло (М) [11, 12, 13].

Эмульсии масла в воде называют *прямыми* и обозначают м / в, а воды в масле – *обратными* и обозначают в / м.

Большинство эмульсий являются лиофобными микрогетерогенными системами с размерами капель более 10^{-7} м. Но при определенных условиях получают и высокодисперсные эмульсии. Среди последних следует отметить так называемые *критические эмульсии*, которые образуются самопроизвольно и являются лиофильными, т. е. термодинамически устойчивыми дисперсными системами.

Эмульсии различают по объемному содержанию дисперсной фазы, которое выражается через объемные проценты и представляет отношение объема дисперсной фазы к общему объему дисперсной системы, об. %:

$$W = \frac{V_{\text{ДФ}}}{V_{\text{ДС}}} 100\%.$$

По этому признаку различают:

- *разбавленные* эмульсии, в которых $W < 0,1\%$. Отличаются высокой дисперсностью и обычно устойчивы без введения стабилизатора (эмульгатора);
- *концентрированные* эмульсии, в которых $0,1\% < W \leq 74\%$. 74% – это предел, ниже которого капли эмульсии еще способны сохранять сферическую форму и не деформируются при плотной упаковке, соответствующей этой концентрации;
- *высококонцентрированные* эмульсии, где $W > 74\%$. При такой концентрации дисперсной фазы наблюдается деформация капель

эмульсии, нарушается их сферичность, они приобретают форму многогранников. В результате резко меняются многие физико-химические свойства. Такие эмульсии могут содержать до 99% дисперсной фазы (масло сливочное, маргарин, крема и т. п.).

§ 68. Способы получения эмульсий

Процесс образования эмульсии называется **эмульгированием**. Эмульгирование может быть осуществлено двумя основными методами: диспергированием (распылением) и конденсацией [11, 13].

Получение эмульсии *методом диспергирования* заключается в дроблении крупных капель одной нерастворимой жидкости в другой. Диспергирование осуществляют в приборах различных конструкций путем медленного прибавления диспергируемой жидкости в дисперсионную среду (другая жидкость) при непрерывном и сильном перемешивании в присутствии эмульгатора.

Тип получаемой эмульсии зависит от многих факторов. К ним относятся:

- порядок смешения двух жидкостей (двух фаз). Например, системы в / м образуются при добавлении воды в масляный раствор эмульгатора (и соответственно наоборот);
- скорость введения диспергируемой жидкости и ее количество;
- скорость перемешивания, природа эмульгатора.

Метод конденсации заключается в образовании в гомогенной жидкой среде пленки нерастворимой жидкости – либо в результате химической реакции (химическая конденсация), либо под действием внешних факторов, таких как температура, давление, концентрация и т. п. (физическая конденсация). В дальнейшем эта пленка подвергается диспергированию, например разрывается на капельки под действием пузырьков воздуха, выходящих из отверстий трубки, находящейся на дне сосуда. (Эти пузырьки одновременно и размешивают всю жидкость, способствуя дальнейшему эмульгированию).

Полученные, а также многие природные эмульсии, как правило, отличаются довольно большими размерами капель фазы и полидисперсностью (широким диапазоном размеров капель). Это микрогетерогенные и грубодисперсные системы. Такие эмульсии плохо хранятся и легко расслаиваются, даже будучи стабилизированными.

Для улучшения свойств и продления срока жизни эмульсии подвергают *гомогенизации*, которая является вторичным процессом.

Гомогенизация – это уменьшение и выравнивание размеров капель эмульсии. Для этого эмульсия, точнее ее грубая дисперсия, подается в гомогенизатор и под большим давлением продавливается через его мельчайшие отверстия. Таким способом получают гомогенизированное молоко, соки, детское питание. Известно, например, что гомогенизированное молоко может храниться месяцами не отстаиваясь.

§ 69. Определение типа эмульсии

Определение типа эмульсии основано на различии физико-химических свойств, составляющих эмульсию фаз. Наиболее просты в использовании и распространены следующие методы:

- *метод слияния* капли эмульсии с каплей полярной (H_2O) или неполярной (масло) жидкости. Каплю эмульсии и жидкости наносят на стекло, наклоняют и, если они сливаются, то взятая жидкость является дисперсионной средой данной эмульсии;
- *метод окрашивания* основан на применении красителей, водорастворимых (гидрофильных) и маслорастворимых (олеофильных). Например, если добавить в эмульсию водорастворимый краситель и окрашивается среда – то среда полярна, и мы имеем прямую эмульсию м / в, а если окрашиваются капельки фазы, то среда неполярна – имеем обратную эмульсию в / м;
- *измерение электропроводности* основано на резком различии электропроводности прямых и обратных эмульсий. Электропроводность прямых эмульсий (м / в) на несколько порядков выше, чем обратных, так как удельная электропроводность \approx воды примерно в 10^4 выше, чем \approx неполярных жидкостей;
- *смачивание фильтровальной бумаги* позволяет определить, как ведет себя дисперсионная среда при нанесении на гидрофильные или гидрофобные материалы. Если при нанесении капли эмульсии на фильтровальную (гидрофильную) бумагу она остается в центре, а жидкость распространяется, то дисперсионная среда полярна.

§ 70. Стабилизация эмульсий

Образованные в результате диспергирования или конденсации эмульсии являются лиофобными, т. е. термодинамически неустойчивыми системами. Для решения проблемы их стабилизации рассмотрим термодинамический аспект процесса образования эмульсии.

Полученный в результате увеличения площади межфазной поверхности ($\Delta S_{\text{пов}}$) избыток энергии $\Delta G = \sigma \Delta S_{\text{пов}}$ должен быть компенсирован:

а) в результате уменьшения площади поверхности раздела фаз, т. е. коалесценции капель ($S_{\text{пов}} \rightarrow \min, G \rightarrow \min$);

б) путем уменьшения поверхностной энергии на межфазной границе, т. е. уменьшения $\sigma_{\text{капля-среда}}$ ($\sigma \rightarrow \min, G \rightarrow \min$).

Последнее условие достигается путем использования стабилизаторов эмульсий, т. е. **эмульгаторов**. Эмульгатор должен присутствовать в системе сразу, уже в процессе получения эмульсии. Адсорбция молекул (ионов, частиц) эмульгатора на поверхности раздела фаз уменьшает поверхностное натяжение $\sigma_{\text{капля-среда}}$ и повышает агрегативную устойчивость эмульсии. Повышение устойчивости достигается в результате появления различных составляющих расклинивающего давления Π (электростатической, структурной, адсорбционной, стерической) в зависимости от природы эмульгатора [10–12].

При этом следует учитывать следующую закономерность: **выбор эмульгатора определяет тип будущей эмульсии!**

Установлено, что для хорошей стабилизации эмульгатор должен иметь преимущественное сродство к дисперсионной среде [10]. Эта закономерность нашла свое отражение в **правиле Банкрофта**.

При эмульгировании дисперсионной средой становится та жидкость, которая лучше взаимодействует с эмульгатором (в которой молекулы эмульгатора, например ПАВ, лучше растворимы).

Это значит, что молекулы (ионы) эмульгатора располагаются или ориентируются на границе «капля – среда» таким образом, что лучше «втягиваются» в среду (т. е. лучше взаимодействуют с ней). Причем, в случае дифильных молекул эмульгатора их ориентация подчиняется правилу уравнивания полярностей Ребиндера в процессе адсорбции [14].

В результате с наружной стороны капли создается защитный адсорбционный слой, который препятствует слиянию капель. В качестве эмульгаторов могут выступать различные коллоидные ПАВ, ВМС, а также порошки.

В соответствии с правилом Банкрофта для получения прямых эмульсий (м / в) необходимо использовать эмульгаторы с более гидрофильными свойствами (или водорастворимые). Это ПАВы с большими числами ГЛБ (8–20), водорастворимые ВМС, гидрофильные порошки. Примером таких веществ являются натриевые или калиевые соли жирных кислот, белки, сахараиды, желатина, среди порошков – глина, мел и т. п.

Для характеристики свойств ПАВ применяют так называемые числа ГЛБ, характеризующие гидрофильно-липофильный баланс («липос» – жир) в молекуле. Как известно, существует условная шкала, в соответствии с которой каждой функциональной группе или радикалу приписывают определенное число (положительное или отрицательное, целое или дробное), суммирование которых в молекуле характеризует условно степень ее полярности.

Число ГЛБ для данного ПАВ показывает суммарный вклад всех составляющих частей молекулы в гидрофильно-липофильные свойства данного ПАВ. Согласно шкале низкие числа ГЛБ имеют ПАВ со слабо выраженными гидрофильными свойствами молекулы и более выраженными липофильными свойствами и наоборот: чем больше число ГЛБ, тем выше гидрофильные свойства.

Схема процесса стабилизации прямых эмульсий представлена на рис. 28.1.

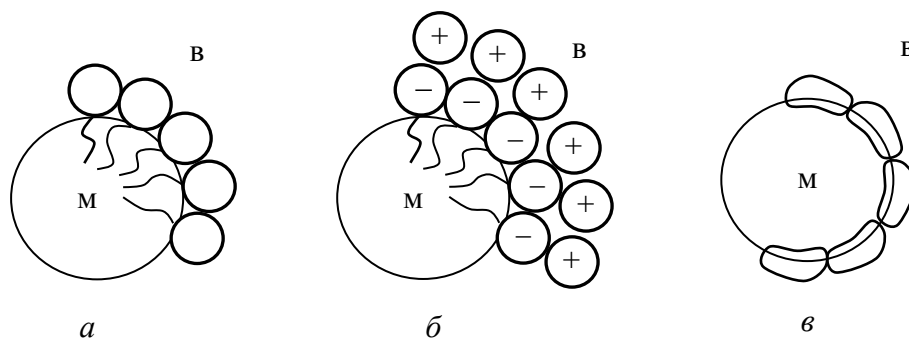


Рис. 28.1. Схема расположения молекул (а), ионов (б) и твердых частиц (в) эмульгатора в случае образования прямых эмульсий

Для получения обратных эмульсий (в / м) используют эмульгаторы с более выраженными гидрофобными (липофильными) свойствами. Это ПАВы с низкими числами ГЛБ (3–6) или малорастворимые ВМС, гидрофобные порошки.

Примером таких веществ являются: кальциевые или магниевые соли жирных кислот (мыла 2- и 3-валентных металлов); из порошков – сажа, графит (рис. 28.2).

При использовании в качестве эмульгаторов порошков избирательное смачивание их дисперсионной средой не должно быть полным!

Следовательно, стабилизация эмульсий достигается благодаря созданию адсорбционно-сольватных слоев (рис. 28.1, а и 28.2, а) или ДЭС (рис. 28.1, б), а также прочных адгезионных слоев при использовании порошков-эмульгаторов (рис. 28.1, в и 28.2, б). В последнем

случае слои отличаются высокой механической прочностью и поэтому порошки часто используются для стабилизации высококонцентрированных эмульсий.

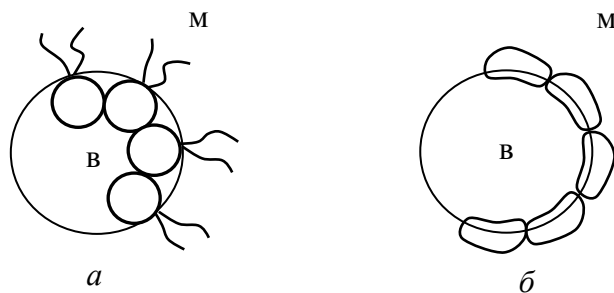


Рис. 28.2. Схема расположения молекул (а) и твердых частиц (б) эмульгатора в случае образования обратных эмульсий

На примере стабилизации эмульсий легко увидеть вклад различных составляющих в величину расклинивающего давления Π в зависимости от типа используемого эмульгатора, который к тому же обеспечивает тот или иной фактор устойчивости: адсорбционно-сольватный, электростатический или структурно-механический.

§ 71. Разрушение эмульсий (деэмульгирование)

Разрушение эмульсий – *деэмульгирование* – может иметь негативный момент, если уменьшается устойчивость продуктов питания, лекарственных препаратов и т. д. Но часто этот процесс является важной технической задачей, например, в процессах нефтедобычи (нефть представляет собой обратную эмульсию $в / м$).

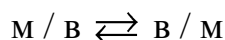
Разрушение (расслоение) эмульсии может происходить самопроизвольно, под действием внешних факторов (температура, центрифугирование, фильтрование) или при введении *деэмульгаторов* [10–12].

Например, при нагревании эмульсии капли фазы могут испаряться и эмульсия переходит в пену ($г / ж$); а при охлаждении – капли могут затвердевать и эмульсия переходит в суспензию ($т / ж$).

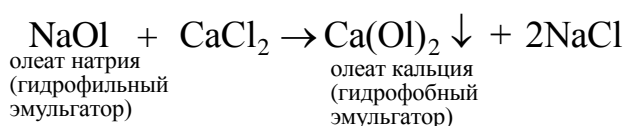
Примером механического разрушения является центрифугирование, которое применяют, например, в сепараторах для молока.

Эмульсии, стабилизированные мылами, легко разрушаются под действием минеральных кислот. Эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами, можно разрушить при добавлении электролитов. (В разбавленных эмульсиях их действие даже подчиняется правилу Шульце – Гарди).

Примером процесса разрушения эмульсии является изменение ее типа, которое заключается в переходе



Этот процесс может протекать в обоих направлениях и называется **обращением фаз эмульсии**. Обращение фаз может происходить при действии разных факторов, например при добавлении эмульгатора противоположного типа; введении веществ, взаимодействующих с эмульгатором; добавлении электролитов или увеличении концентрации дисперсной фазы. Например, эмульсия м / в, стабилизированная натриевым мылом, переходит в эмульсию в / м при добавлении CaCl_2 или других солей щелочноземельных металлов:



Очень часто для обращения фаз, т. е. изменения типа эмульсии, на практике используют увеличение концентрации дисперсной фазы. О факте обращения фаз может свидетельствовать изменение физико-химических свойств эмульсии: например, изменение относительной вязкости, плотности и т. д. При этом минимальной поверхности раздела соответствует система с большей по объему дисперсной фазой. В промежуточной области объемных соотношений никакой тип эмульсии не является предпочтительным, поэтому в процессе обращения фаз в системе существуют оба типа эмульсии. Причем часто образуются такие системы, когда капля масла в воде может, в свою очередь, содержать в себе капельку дисперсионной среды, т. е. воды. Тогда такую систему можно обозначить в / м / в или наоборот м / в / м. Эмульсия, в которой капля фазы содержит в себе капельку среды, называется **множественной эмульсией** [12].

Обращение фаз может происходить и при механическом воздействии, например, сбивании сливок в масло, т. е. переходе м / в \rightarrow в / м.

§ 72. Практическое значение эмульсий

Огромное количество окружающих нас веществ или систем относится к эмульсиям. Их распространение и применение настолько широко, что мы можем ограничиться лишь некоторыми примерами. К эмульсиям относятся многие молочные продукты (молоко, сливки, майонезы и др.); латексы, битумные эмульсии в дорожном строитель-

стве; препараты для жирования кож; эмульсии воды и нефти; препараты парфюмерных производств (крема, многие лосьоны и т. п.); препараты фармацевтической промышленности (причем эмульсии м / в используют в составе лекарств для приема внутрь, а в / м – для наружного применения) и многое др.

В живых организмах жиры и липоиды переносятся кровью в виде эмульсий и комплексов с β -глобулином. Масло, сливки, сметана – готовые эмульсии, а вот растительные жиры должны подвергнуться в организме эмульгированию. Эмульгирование осуществляется сначала в желудке, а потом – в двенадцатиперстной кишке. Желчь способствует эмульгированию: в ее состав входят холиевые кислоты, а в щелочной среде образуются соли этих кислот, являющиеся хорошими эмульгаторами [11, 12].

ПЕНЫ

§ 73. Характеристика пен

Пены – это системы, состоящие из ячеек, заполненных газом (воздухом, азотом, CO_2 и т. д.) и разделенных очень тонкими пленками жидкости, т. е. системы г / ж [10–13, 21].

Пены являются лиофобными грубодисперсными системами, которые в зависимости от концентрации дисперсной фазы (пузырьков) могут быть свободно- или связнодисперсными. Как правило, говоря о пенах, мы подразумеваем концентрированные и высококонцентрированные пены, которые можно считать связнодисперсными системами.

Не следует путать пены с газовыми эмульсиями, которые обозначаются также г / ж, но являются очень разбавленными системами. Концентрация газа в газовых эмульсиях составляет менее 0,1 об. %, и пузырьки газа не связаны между собой, легко всплывают на поверхность (обратная седиментация) и, только концентрируясь на ней, могут образовывать пену.

Существуют также твердые пены, т. е. системы г / т. К ним относятся пенобетон, пенопласт, пеностекло, пенополиуритан и т. д. Из продовольственных товаров к твердым пенам относят суфле, зефир, пастилу и др.

§ 74. Способы получения пен

Пены получают двумя основными способами: диспергированием и конденсацией.

Диспергирование газа осуществляется:

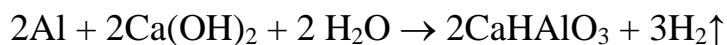
- при механическом перемешивании газа с жидкостью, содержащей пенообразователь;
- при продувке газа через пористую перегородку в слой жидкости с пенообразователем (барботаж).

Конденсационные методы включают:

- физическую конденсацию, при которой выделение новой фазы в виде газа или пара происходит при кипении (под действием T) или из пересыщенного раствора (при изменении P), например, в газированной воде;
- химическую конденсацию, при которой газ образуется в результате химической реакции. Например, реакция в простейшем огнетушителе:



Примером образования твердой пены (пенобетона) может служить реакция



Для всех жидких пен присутствие стабилизатора, т. е. **пенообразователя**, в процессе получения пены обязательно. Очевидно, что пенообразователь должен иметь дифильное строение. При этом, независимо от концентрации газовой фазы, механизм образования (стабилизации) пузырька пены в полярной жидкости (воде) в присутствии пенообразователя можно представить следующим образом (рис. 29.1).

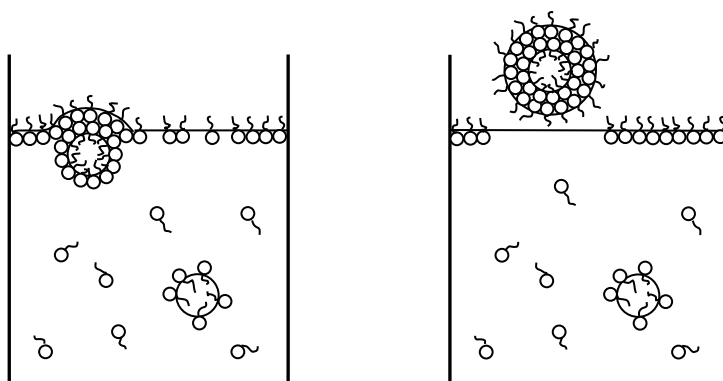


Рис. 29.1. Иллюстрация образования пузырька пены в растворе, содержащем пенообразователь ПАВ

Легко заметить, что при выходе пузырька на его поверхности образуются два слоя ориентированных молекул ПАВ. Эти двойные адсорбционные слои и обуславливают агрегативную устойчивость пен.

§ 75. Основные свойства пен

Пены характеризуются следующими свойствами:

- дисперсность;
- устойчивость;
- кратность.

Дисперсность. Как правило, пузырьки пены видимы, поэтому пены являются грубодисперсными системами. Причем размер пузырьков в пене колеблется в широких пределах, поэтому пены относятся к полидисперсным системам. Вместе с этим существуют и высокодис-

персные пены, как, например, слюна. (Благодаря этому смачивание пищи происходит очень быстро).

Устойчивость. Жидкие пены очень неустойчивы и являются лиофобными системами.

Как и для других ДС, для пен характерны два вида устойчивости: *агрегативная* и *седиментационная*. Нарушение агрегативной устойчивости происходит при коалесценции (слиянии) пузырьков, а нарушение седиментационной – в результате их всплывания (обратной седиментации).

Агрегативная устойчивость определяется свойствами пенообразователя, т. е. свойствами адсорбционных слоев. Седиментационная устойчивость обусловлена, прежде всего, природой дисперсионной среды и концентрацией дисперсной (газовой) фазы. Например, в пенах с небольшой концентрацией фазы пузырьки имеют шарообразную форму и могут свободно перемещаться, т. е. легко всплывают. Такие пены являются свободнодисперсными. В таких системах нарушение седиментационной устойчивости может предшествовать нарушению агрегативной (коалесценции).

Для характеристики устойчивости пены применяют разные показатели. Например, мерой устойчивости пены может быть *время жизни пены*, т. е. время с момента ее образования до момента самопроизвольного разрушения, или *время жизни отдельного пузырька*.

Существуют и другие характеристики устойчивости. Например, измеряют время $\tau_{1/2}$, за которое высота столба пены (h) или ее объем (V) самопроизвольно уменьшаются вдвое.

Как отмечалось выше, устойчивость пены, т. е. величина каждой из указанных характеристик, определяется природой пенообразователя, природой дисперсионной среды, а также внешними условиями.

Например, чем выше вязкость дисперсионной среды, тем устойчивее пена. С другой стороны, повышение температуры приводит к понижению устойчивости пены, так как с увеличением T увеличивается десорбция пенообразователя, ускоряются процессы диффузии газа через пленки жидкости, усиливается испарение последней.

Кратность. *Это особая характеристика пен, присущая только этим системам.* Кратность пены (K) характеризует отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости и показывает, во сколько раз $V_{\text{пены}}$ превышает $V_{\text{ж}}$, пошедшей (необходимой) на ее формирование:

$$K = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{ж}} + V_{\text{г}}}{V_{\text{ж}}}.$$

Кратность пены определяет ее структуру. В соответствии с кратностью пены делятся на три типа. *Влажные*, или низкократные, пены при $K < 10$; *полусухие* – если $10 < K < 100$. При K , лежащей в интервале от 10 до 20, пузырьки газа имеют форму, близкую к сферической, так как разделены толстыми прослойками жидкости. И, наконец, *сухие* пены, или высокократные, если $K > 100$. (При этом величина K может достигать ≈ 1000).

Интересно, что с увеличением кратности растет, как правило, средний диаметр пузырьков, т. е. уменьшается дисперсность. Система становится связнодисперсной. **В сухих пенах пузырьки газа образуют многогранные ячейки**, отделенные друг от друга тонкими пленками жидкости (как пчелиные соты). Свойства пены во многом определяются свойствами этих пленок [10, 11].

§ 76. Структура сухих пен

Изучение процесса образования сухих пен позволило установить, что при контакте четырех пузырьков близкого размера возникает неустойчивое равновесие, которое быстро нарушается и переходит в устойчивое равновесие трех пузырьков.

Пленки, разделяющие соседние пузырьки, сходятся *в ребрах*. Ребрами пенной ячейки являются так называемые *каналы Гиббса – Плато*.

Плато показал, что в одном канале (ребре) могут сходиться только три пленки, причем угол между ними составляет 120° , и вывел правило, которое получило название **правило Плато**.

Три пленки образуют канал, а четыре канала – вершину.

Образуемая таким образом фигура или пузырек представляет собой многогранник или, точнее, пентагональный додекаэдр (см. рис. 29.2).

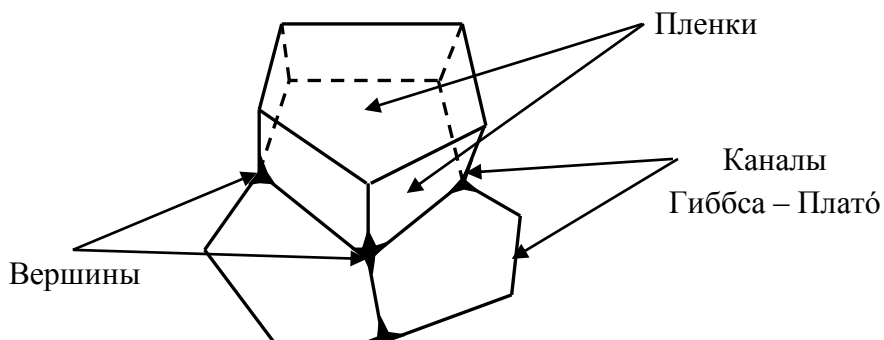


Рис. 29.2. Общий вид контакта трех пузырьков

Это фигура, имеющая двенадцать граней, каждая из которых представляет пятиугольник. Таким образом, у него имеются 30 ребер и 20 вершин. Однако эти фигуры не могут непрерывно заполнять пространство, и в реальной пене среднее число пленок, окружающих ячейку, близко к 14.

Как отмечалось ранее, реальные пены полидисперсны. Это влечет изменение формы ячеек пен. Однако правило Плато соблюдается во всех случаях.

§ 77. Причины неустойчивости пен

Особенностью высокократных (сухих) пен как ячеистых систем является резкое различие кривизны поверхности жидкости в пленке: в ее середине и в тех участках, где пленки сходятся, т. е. в каналах.

В центре пленки обе поверхности плоскопараллельны, а вблизи каналов поверхности становятся вогнутыми. Вспомним, что давление в фазе под вогнутой поверхностью P^α всегда меньше, чем давление под плоской P_0^α , т. е. $P^\alpha < P_0^\alpha$. В результате в участках с кривизной (каналы и вершины) возникает капиллярное давление, которое будет равно $\Delta P = P_0^\alpha - P^\alpha$.

Поэтому основными причинами неустойчивости пен являются:

- разность давлений в центре пленок (P_0^α) и внутри каналов (P^α).

Так как $P^\alpha < P_0^\alpha$, то жидкость из центра пленок оттекает в каналы Гиббса – Плато и пенные пленки утончаются (см. рис. 29.3).

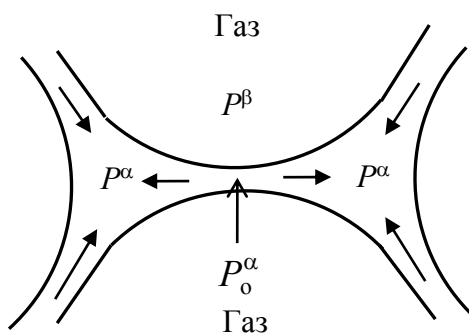


Рис. 29.3. Пенная ячейка в разрезе:
 P_0^α – давление в центре пленок;
 P^α – давление в каналах и вершинах;
 P^β – давление в газовой фазе

Очевидно также, что под действием силы тяжести жидкость в пленках всегда истекает вниз, поэтому разрушение пены начинается с верхних пузырьков (в условиях невесомости время жизни пен в

сотни раз больше). Следовательно, еще одной причиной неустойчивости является

- *действие силы тяжести.*

Наконец, через тонкие пленки всегда происходит диффузия газа, причем из мелких пузырьков в крупные, поскольку последние более термодинамически устойчивы (см. уравнение (18.5), которое объясняет связь величины μ^* вещества под выпуклой поверхностью с величиной ее кривизны R). Диффузия приводит к разрыву больших пузырьков, т. е. к разрушению пены. Поэтому неустойчивость пены обусловлена также

- *диффузией газа через пленки пенных ячеек.*

§ 78. Стабилизация пен. Типы пенообразователей

Можно утверждать, что агрегативная (термодинамическая) устойчивость пен полностью определяется свойствами адсорбционных слоев, которые образует стабилизатор пен, т. е. *пенообразователь*.

Единой теории, объясняющей устойчивость пен, не существует. Это связано с тем, что устойчивость пен обусловлена многими составляющими расклинивающего давления, возникающими при использовании пенообразователей, в то время как теория ДЛФО учитывает только молекулярную и электростатическую.

Поскольку в пенах дисперсной фазой является газ, а дисперсионной средой – жидкость, то фазу можно считать неполярной по сравнению со средой (любая жидкость имеет большее значение диэлектрической проницаемости ϵ , чем газовая среда). Поэтому следует ожидать, что принцип стабилизации пен, т. е. систем г / ж, будет таким же, как и прямых эмульсий, т. е. систем м / в.

Следовательно, хорошими пенообразователями будут вещества, лучше взаимодействующие с более полярной дисперсионной средой (жидкостью). Значит, как и для прямых эмульсий, пенообразователями могут выступать вещества с более выраженными гидрофильными свойствами: ПАВ с высокими числами ГЛБ (Na^+ и K^+ мыла), водорастворимые ВМС (белки и т. п.), гидрофильные порошки и др.

Выделяют два типа пенообразователей: I и II рода.

Пенообразователи I рода – истинно растворимые ПАВ: низкомолекулярные спирты, органические кислоты, основания. Время жизни пен в их присутствии невелико и составляет десятки секунд. Для этих пенообразователей характерно то, что максимуму устойчивости пены

отвечает определенная концентрация пенообразователя (а затем, с ростом концентрации последнего, устойчивость обычно снижается). Доказано также, что концентрация ПАВ, при которой достигается максимальная устойчивость пены, снижается с ростом его поверхностной активности (с ростом длины радикала).

Пенообразователи II рода – коллоидные ПАВ, многие природные ВМС (белки, желатин, сапонин). Время жизни пен в их присутствии составляет минуты, часы. Устойчивость пены при увеличении концентрации такого пенообразователя непрерывно растет. Это во многом обусловлено прочностью адсорбционных слоев, создаваемых такими пенообразователями.

Основными **причинами повышения устойчивости пен** при использовании пенообразователей являются:

- *снижение величины поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{ж-г}$ в прослойках между пузырьками.* В результате этого уменьшается величина капиллярного давления (разность давлений жидкости в пленках и каналах), которое связано с поверхностным натяжением жидкости $\sigma_{ж-г}$ по уравнению Лапласа: $\Delta P = \frac{2\sigma_{ж-г}}{R}$. При уменьшении капиллярного давления уменьшается отток жидкости из пленок в каналы;

- *появление расклинивающего давления между пузырьками.* Это препятствует утончению пленок. Адсорбционно-сольватные слои обеспечивают механическую прочность пленок, так как создают адсорбционную, структурную и часто стерическую составляющие расклинивающего давления ($P_{адс}$, $P_{стр}$, $P_{стер}$) в зависимости от типа пенообразователя. Возникают адсорбционно-сольватный и структурно-механический факторы устойчивости [14].

Следует отметить, что углеводородные остатки макромолекул пенообразователя располагаются в газовой фазе, а не в жидкой, как у эмульгатора в эмульсиях, и газ не мешает их взаимодействию. Поэтому возможно структурообразование, межмолекулярное и другое взаимодействие между цепочками пенообразователя.

Применение в качестве стабилизаторов полимеризующихся веществ приводит к полному отверждению пены. Эти процессы лежат в основе получения пенопласта, пенобетона, пенорезины и т. п. Отвержденные, т. е. твердые, пены используются, например, в качестве строительных материалов, обладающих высокой прочностью, тепло- и звукоизоляцией.

§ 79. Пеногашение

Пеногашение (разрушение пены), как и деэмульгирование, часто является важной технической и экологической задачей. Пеногашение проводят, например, на стадиях фильтрования, очистки сточных вод, в производстве дрожжей, витаминов, антибиотиков.

Для разрушения пены необходимо усилить диффузию газа через пленки, разделяющие пузырьки, или добиться утончения либо разрыва этих жидких пленок (последний процесс может быть не только следствием диффузии газа, но и действия силы тяжести на жидкость в пленках). Процесс объединения пузырьков в результате разрыва пленок называют *коалесценцией*. Коалесценция приводит к нарушению агрегативной устойчивости пен.

Для разрушения пен применяются механические, физические и химические методы.

Механическое пеногашение проводят, например, струей воздуха или с помощью специальных мешалок (мы часто дуем на пену, чтобы «избавиться» от нее).

Физические методы основаны на термическом воздействии (охлаждение, нагрев), действии вибрации, ультразвука, электромагнитного излучения и т. п.

Химические методы подразумевают введение *пеногасителей*. Пеногасители должны обладать двумя основными свойствами:

- а) быть более поверхностно-активными, чем пенообразователи, чтобы вытеснять последние из адсорбционных слоев;
- б) не иметь стабилизирующего действия, т. е. не давать прочных и устойчивых адсорбционных слоев.

Таким образом, внедрение пеногасителей в адсорбционные слои вызывает снижение их прочности и способствует быстрому вытеканию жидкости из пленок. К типичным пеногасителям относят жиры, масла, воски, высшие спирты, эфиры и т. п.

Области применения пен очень разнообразны: флотация, пожаротушение, очистка поверхностей, пищевая, косметическая и фармацевтическая промышленности (например, пенные аэрозоли – кровеостанавливающие и ранозаживляющие средства), тепло- и звукоизоляция (твердые пены), бурение и т. д. [10–12].

СУСПЕНЗИИ

§ 80. Общая характеристика суспензий

Суспензии – это лиофобные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы (волокна) твердого вещества размером более 10^{-7} м, а дисперсионной средой – жидкость: системы т / ж.

Существует и другое определение суспензии – *это взвеси порошков в жидкостях*. Оно лучше характеризует данные системы, так как сам термин «суспензия» (*suspensio*) в переводе с латинского означает «подвешивание» [10–13, 21].

Интенсивность взаимодействия между частицами определяется концентрацией вещества дисперсной фазы, т. е. в зависимости от последнего суспензии могут быть свободно- или связнодисперсными системами.

Суспензии относятся к микрогетерогенным (средне-) и грубодисперсным системам, и в этом они формально отличаются от лиозолей (высокодисперсных систем). Но это количественное различие обуславливает отличие свойств суспензий от коллоидных растворов.

Например, суспензии – седиментационно-неустойчивы, а золи – наоборот; в большинстве суспензий частички твердой фазы не участвуют в броуновском движении, а в золях – участвуют. В суспензиях преобладает отражение света, а в лиозолях – рассеяние. При одной и той же массовой концентрации удельная поверхность частиц золя значительно выше, чем удельная поверхность частиц суспензии. Поэтому в суспензиях мы наблюдаем меньшую интенсивность проявления всех поверхностных явлений.

§ 81. Классификация суспензий

Суспензии классифицируют по нескольким признакам.

1. *Природа дисперсионной среды*: органосуспензии (дисперсионная среда – органическая жидкость) и водные суспензии.

2. *Размеры частиц дисперсной фазы*: грубые суспензии ($d > 10^{-4}$ м), тонкие суспензии ($5 \cdot 10^{-7} < d < 10^{-4}$ м), мути ($1 \cdot 10^{-7} < d < 5 \cdot 10^{-7}$ м).

3. *Концентрация частиц дисперсной фазы*: разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные (пасты).

Разбавленные суспензии – это *свободнодисперсные бесструктурные системы*. В них частицы свободно перемещаются в жидкости,

сцепление между частицами отсутствует и каждая из них кинетически независима.

Концентрированные суспензии – *это связнодисперсные структурированные системы*. В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию определенной структуры (пространственной сетки).

Конкретные значения концентрационного интервала, в котором начинается структурообразование, индивидуальны и зависят, в первую очередь, от природы фаз, формы частиц дисперсной фазы и температуры.

§ 82. Методы получения разбавленных суспензий

Как и любую ДС суспензию можно получить двумя методами: диспергированием и конденсацией.

Так как размеры частиц суспензий на несколько порядков больше, чем у частиц лиозолой, то очевидно, что степень измельчения диспергационными методами должна быть меньше, чем при получении лиозолой.

При конденсационных методах конденсацию необходимо проводить так, чтобы размеры частиц превышали 10^{-7} м. Вспомним, что при конденсации размер образующихся частиц определяется соотношением скоростей образования зародышей и их роста [14]. Чтобы размеры частиц превышали размеры золь, необходимо, чтобы скорость образования центров конденсации была меньше скорости их роста. При *небольших* степенях пересыщения обычно образуются крупные частицы, при *больших* – мелкие. Предварительное введение в систему зародышей кристаллизации способствует образованию практически монодисперсных суспензий.

Уменьшение дисперсности может быть достигнуто в результате изотермической перегонки при нагревании: мелкие кристаллы растворяются, а за счет их растут крупные (см. § 19). При этом должны соблюдаться условия, ограничивающие возможности значительного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Дисперсность образующихся суспензий можно регулировать также введением ПАВ.

Наиболее простым и широко распространенным как в промышленности, так и в быту методом получения разбавленных суспензий является *взбалтывание соответствующего порошка* в подходящей жидкости с использованием различных перемешивающих устройств (мешалок, миксеров и т. д.). Для получения концентрированных суспензий (паст) соответствующие *порошки растирают с небольшим количеством жидкости*.

Суспензии образуются также в результате коагуляции лиозолей. Следовательно, способы осуществления коагуляции золей – это одновременно и методы получения суспензий.

Все вышесказанное относится к методам получения промышленных и бытовых суспензий. Природные суспензии – а ими являются практически все водоемы Земли – образуются вследствие попадания в воду твердых частиц в результате, например, разрушения аэрозолей, диспергирования почв, грунтов и скальных пород под воздействие сил прилива, приливно-отливных явлений, при движении ледников.

§ 83. Свойства разбавленных суспензий

Свойства разбавленных и концентрированных суспензий существенно отличаются. Рассмотрим разбавленные суспензии.

В суспензиях, размеры частиц которых лежат в пределах от 10^{-7} до 10^{-6} м, мы можем наблюдать броуновское движение, диффузию и в незначительной степени седиментацию. В суспензиях с размерами более 10^{-6} м броуновское движение практически отсутствует, и в них наблюдается быстрая седиментация, скорость которой $U_{\text{сед}}$ определяется известным уравнением, полученным из условия равномерного оседания частиц (см. уравнение (23.9)):

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta},$$

где ρ_0 и η – соответственно плотность и вязкость среды;

r – размер частиц суспензии.

Если определить $U_{\text{сед}}$, то из приведенного уравнения можно рассчитать радиус частиц (r) определенной фракции:

$$r = \sqrt{\frac{9U_{\text{сед}}\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}.$$

Этот подход лежит в основе *седиментационного* метода анализа суспензий и порошков (принцип метода см. источники [10, 13]).

Для суспензий, размеры частиц которых составляют 10^{-7} – 10^{-6} м, наблюдается установление диффузионно-седиментационного равновесия, которое описывается гипсометрическим законом Лапласа – Перрена. Закон позволяет рассчитывать количество частиц фазы v_h на определенной высоте h :

$$v_h = v_0 e^{-Ah},$$

где v_0 концентрация частиц на дне сосуда при $h = 0$. Величина A может быть рассчитана по уравнению

$$A = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT},$$

где ρ и ρ_0 – плотность частиц фазы и дисперсионной среды соответственно;

V – объем частицы (для сферических частиц с радиусом r $V = \frac{4}{3}\pi r^3$).

Следовательно, чем больше объем частиц V (или их радиус r), плотность частиц и меньше температура, тем меньше высота, на которой концентрация частиц уменьшается вдвое.

Таким образом, молекулярно-кинетические свойства суспензий могут существенно отличаться от свойств лиозолей и определяются степенью их дисперсности.

Электрокинетические свойства суспензий подобны аналогичным свойствам гидрозолей и обусловлены образованием на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя. Величина электрокинетического потенциала (мВ) в суспензиях такого же порядка, что и в золях: для суспензии кварца, например, $-\zeta \approx -44$, для суспензии глины $\zeta \approx -49$, суспензия плавленого корунда (Al_2O_3) имеет $\zeta = -20,5$ (у золя сернистого мышьяка $\zeta \approx -90$, а у золя гидроксида железа (III) $\zeta \approx +52$).

В суспензиях проявляются все четыре вида электрокинетических явлений, наблюдаемых в лиофобных золях: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации.

Как известно, явление электроосмоса было впервые открыто и описано профессором Московского университета в 1808 г. Рейссом именно на примере суспензии кварца (при изучении электролиза воды), а явление электрофореза – на примере суспензии глины.

Однако использование электрофореза для определения ζ -потенциала частиц суспензии ограничено, так как он может применяться для исследования только седиментационно устойчивых суспензий (крупные частицы суспензий будут не передвигаться к электроду, а оседать под действием силы тяжести).

Измерить величину ζ -потенциала в суспензиях можно проводя электроосмос. Так, наблюдая за объемной скоростью передвижения жидкой дисперсионной среды через неподвижную диафрагму, приготовленную из порошка, получившегося в результате седиментации

данной суспензии (обычно такую диафрагму получают центрифугированием суспензии), рассчитывают величину ζ -потенциала по уравнению Гельмгольца – Смолуховского (см. уравнение (24.3)).

Одна из важнейших областей применения суспензий – это нанесение покрытий на различные поверхности электрофоретическим методом. Данный метод, обеспечивающий высокую кроющую способность, позволяет получать равномерные покрытия на деталях сложной конфигурации. При электрофоретическом методе нанесения покрытий одним из электродов служит деталь, на которой формируется покрытие, другим – емкость с суспензией, дисперсная фаза которой наносится на поверхность детали. После того как на электроде сформируется покрытие, как правило, создают электроосмотический поток (электроосмос), в результате которого жидкость выходит из слоя покрытия, и оно становится более плотным. Сейчас успешно эксплуатируются автоматические линии грунтовки кузовов автомобилей электрофоретическим методом с использованием соответствующих суспензий.

§ 84. Устойчивость разбавленных суспензий

Поскольку основное число суспензий оказываются полидисперсными системами, содержащими и относительно крупные частицы, которые не могут участвовать в броуновском движении, то в большинстве своем эти системы *седиментационно* (кинетически) *неустойчивы*. (Если плотность частиц меньше плотности дисперсионной среды, то они всплывают, а если больше – оседают).

В *агрегативно устойчивых* суспензиях (сохраняются размеры частиц и их индивидуальность) частицы во время седиментации при столкновении не слипаются, т. е. их размеры остаются такими же. Поэтому оседание частиц в них происходит значительно медленнее, чем в агрегативно неустойчивых суспензиях с такой же исходной дисперсностью. Формируется очень плотный осадок. Объясняется это тем, что поверхностные слои препятствуют агрегации частиц, и последние при оседании «скользят» друг по другу. После завершения седиментации частицы могут перейти в положение с минимальной потенциальной энергией, т. е. с образованием упаковки, близкой к плотнейшей. В этом случае расстояние между частицами и координационное число (число соседних частиц) в осадке такой седиментирующей (но агрегативно устойчивой) суспензии определяется соотношением между следующими факторами:

- силой тяжести;
- межмолекулярным притяжением частиц;
- силами отталкивания между частицами, обеспечивающими агрегативную устойчивость суспензии.

Учитывая вышесказанное, можно ожидать, что объем осадка в агрегативно устойчивой суспензии после седиментации будет небольшим и должен увеличиться во времени по мере оседания частиц (предельное время оседания τ_{∞} достаточно велико).

В *агрегативно неустойчивых* суспензиях оседание частиц происходит значительно быстрее, так как оно сопровождается образованием рыхлых агрегатов. Выделяющийся осадок занимает гораздо больший объем, так как частицы занимают то случайное взаимное расположение, в котором они оказались при первом же контакте. Силы сцепления между ними соизмеримы с силой тяжести или больше ее. Образовавшийся осадок имеет *коагуляционную структуру*. С течением времени эта структура может несколько уплотниться за счет силы тяжести, что приведет к некоторому уменьшению объема осадка (объем седиментационного осадка перестает меняться через относительно малое время – τ_{∞} невелико). При этом предельный объем осадка V_{∞} большой, сам осадок рыхлый и легко взбалтывается [12, 13].

Различие седиментационных объемов агрегативно устойчивых и неустойчивых систем наиболее четко проявляется, если частицы имеют средние размеры. Если частицы крупные, то несмотря на то, что суспензия агрегативно неустойчива, осадок получается более плотным из-за значительной силы тяжести, зачастую преобладающей над силами сцепления между частицами. Если же частицы очень мелкие, то и в агрегативно устойчивой системе из-за малой силы тяжести образуется чрезвычайно подвижный осадок.

Сравнивая агрегативную устойчивость разбавленных суспензий и лиофобных золь, следует отметить, *что суспензии являются более агрегативно устойчивыми системами, так как, имея более крупные частицы, эти системы имеют меньшую величину избыточной поверхностной энергии.*

Для достижения агрегативной устойчивости суспензии необходимо выполнение, по крайней мере, одного из двух условий:

- 1) смачиваемость поверхности частиц дисперсной фазы дисперсионной средой;
- 2) наличие стабилизатора.

Если частицы суспензии хорошо смачиваются дисперсионной средой, то на поверхности образуется сольватная оболочка, обладающая

определенными упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты (возникают структурная $\Pi_{\text{стр}}$ и адсорбционная $\Pi_{\text{адс}}$ составляющие расклинивающего давления Π). Хорошая смачиваемость частиц наблюдается в суспензиях полярных частиц в полярных жидкостях и неполярных частиц в неполярных жидкостях, например в суспензиях кварцевого песка в воде и сажи в бензоле.

Если же частицы суспензии не смачиваются или плохо смачиваются дисперсионной средой, то используют *стабилизаторы*, создающие, как известно, защитные оболочки (адсорбционно-сольватные слои) на частицах суспензии, что облегчает смачивание их дисперсионной средой и также препятствует слипанию частиц.

В качестве стабилизаторов суспензий применяют низкомолекулярные электролиты, коллоидные ПАВ, ВМС. Механизм их стабилизирующего действия различен. В зависимости от природы стабилизатора появляется одна, а чаще несколько составляющих расклинивающего давления Π : электростатическая Π_e (образование на поверхности частиц ДЭС при использовании ионогенных стабилизаторов), адсорбционная (образование адсорбционно-сольватных оболочек), структурная и стерическая (образование поверхностных слоев из длинноцепочечных ПАВ и ВМС). Эти составляющие обеспечивают возникновение различных факторов устойчивости.

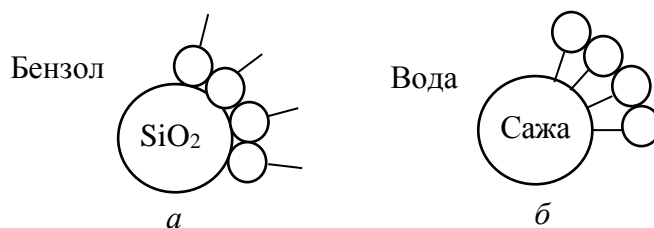
Если стабилизатор – низкомолекулярный неорганический электролит, то его стабилизирующее действие ограничивается только электростатическим фактором. Если же стабилизатором выступает ионогенный коллоидный ПАВ или полиэлектролит, то реализуются и другие составляющие расклинивающего давления (факторы устойчивости).

§ 85. Стабилизирующее действие коллоидных ПАВ и ВМС

Стабилизирующее действие коллоидных ПАВ определяется их способностью адсорбироваться на межфазной поверхности, образуя адсорбционные пленки. Как известно, коллоидные ПАВ, имея дифильное строение, способны адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных поверхностях, лиофилизируя их. В соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера [14] стабилизирующее действие ПАВ проявляется тем заметнее, чем больше первоначальная разница в полярностях твердой частицы и жидкой дисперсионной среды. Таким образом, при использовании в качестве стабилизатора коллоидного ПАВ

реализуется адсорбционно-сольватный фактор устойчивости (появляются адсорбционная и структурная составляющие).

Например, олеат натрия можно использовать и для стабилизации суспензии силикагеля (SiO_2) в бензоле (неполярная жидкость), и для того, чтобы получить суспензию сажи в воде (полярная жидкость). Различие будет в ориентации дифильных молекул стабилизатора на поверхности частиц в соответствии с их полярностью: силикагель – полярная фаза, а сажа – неполярная.



Ориентация дифильных молекул стабилизатора на полярных (а) и неполярных (б) частицах суспензии соответственно в бензоле и воде

Но лучший стабилизирующий эффект достигается при более специфичном выборе ПАВ: его принцип сходен с подбором ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий.

Если необходимо стабилизировать суспензию неполярных частиц в полярной жидкости (аналог прямой эмульсии м / в), то применяются коллоидные ПАВ с высокими значениями (8–13) чисел ГЛБ, т. е. достаточно хорошо растворимые в воде (такие соединения содержат 10–18 атомов углерода в цепи). Если же необходимо стабилизировать суспензию полярных частиц в неполярной жидкости (аналог обратной эмульсии в / м), то используют коллоидные ПАВ с низкими значениями (3–6) чисел ГЛБ, т. е. малорастворимые в воде.

Чтобы использовать в качестве стабилизаторов ВМС (оказать защитное действие), последние должны обладать свойствами поверхностно-активных веществ (*быть поверхностно-активными высокомолекулярными веществами*: ПАВМС или ВМПАВ), и только в этом случае их адсорбция приведет к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Вместе с этим их действие отличается от коллоидных ПАВ тем, что адсорбция молекул полимера на твердых частицах приводит к возникновению *защитной оболочки*, обладающей механической прочностью и упругостью, а это значит, к появлению структурно-механического фактора устойчивости. Следует отметить также, что адсорбция ВМС является необратимой. Это полностью предотвращает коагуляцию частиц суспензии и возникновение

между ними непосредственного контакта. Данный фактор играет главную роль в обеспечении агрегативной устойчивости суспензий.

Обычно *структурно-механический* фактор устойчивости сопровождается и *энтропийным* фактором устойчивости, вклад которого достаточно велик. Это обусловлено тем, что при сближении частиц, стабилизированных молекулами ВМС, уменьшается число возможных конформаций макромолекул полимера, а это приводит к уменьшению энтропии системы, поэтому частицы стремятся оттолкнуться друг от друга.

Таким образом, если в качестве стабилизатора применяются ВМС, то механизм их действия аналогичен механизму *коллоидной защиты лиофобных зольей* (см. § 102). Для этого вокруг частицы должен существовать избыток макромолекул, необходимый для образования насыщенного монослоя или даже полислоя. Например, адсорбционные слои метилцеллюлозы на частицах полистирола имеют толщину 70–100 Å.

Полиэлектролиты-стабилизаторы применяются для водных суспензий, т. е. для стабилизации гидрофобных частиц в полярных жидкостях. Наиболее распространенные водорастворимые полиэлектролиты – это белковые вещества, альгинаты, карбоксиметилцеллюлоза, алкилполиамин и т. д. Очевидно, что при использовании полиэлектролитов ко всем указанным составляющим расклинивающего давления добавляется и электростатическая (возникает электростатический фактор устойчивости).

§ 86. Методы разрушения суспензий

Разрушение суспензий – актуальная и насущная проблема. Сточные воды промышленных и сельскохозяйственных предприятий, а также бытовые стоки – это, в той или иной степени, разбавленные суспензии. Следовательно, очистка сточных вод от твердых частиц – это разрушение суспензий.

Существуют различные методы разрушения суспензий: механические, электрические, термические и химические.

Механические методы основаны на отделении вещества дисперсной фазы от дисперсионной среды, в том числе благодаря седиментационной неустойчивости суспензии. Для этого используют различные устройства: отстойники, фильтры, центрифуги. Механические методы разрушения используются, как правило, в случаях, когда агрегативная устойчивость суспензий уже отсутствует или значительно снижена.

Электрические методы применяются в тех случаях, когда частицы в суспензиях имеют заряд (стабилизированы ионогенными веществами). В разрушаемой суспензии создается разность потенциалов, приводящая к направленному движению заряженных частиц и осаждению их на соответствующем электроде (электрофорез). Эти методы требуют больших энергетических затрат и специального оборудования и обычно не используются для разрушения больших объемов суспензий.

Термические методы основаны на изменении температуры суспензии. Их можно свести к двум типам:

- а) замораживание суспензий с последующим их оттаиванием;
- б) высушивание суспензий (по сути, их концентрирование).

Как и электрические, эти методы требуют больших энергетических затрат и, как правило, не используются в промышленных масштабах (когда требуется разрушить большие объемы суспензий).

Химические методы основаны на использовании химических реагентов, поэтому их часто называют *реагентными* методами. Химическое действие реагентов может быть различным, но всегда направлено на понижение агрегативной устойчивости суспензии (уменьшение потенциального барьера). В зависимости от стабилизаторов, которые применялись, и факторов устойчивости, которые реализовывались в данной суспензии, подбирают необходимые химические реагенты [12, 13, 21].

Если устойчивость суспензии обусловлена наличием на поверхности ее частиц ДЭС (электростатический фактор устойчивости), то, как правило, используют индифферентные электролиты (уменьшающие величину ϕ_δ потенциала). Например, очистка сточных вод от отрицательно заряженных частиц почвы и микрофлоры при добавлении солей Al (III) или Fe (III) заключается в том, что в результате гидролиза этих солей образуются положительно заряженные золи гидроксидов алюминия или железа, и происходит *взаимная коагуляция* последних со взвешенными отрицательно заряженными частицами суспензии (см. § 66).

Если же в суспензии в качестве стабилизатора использовался неионогенный коллоидный ПАВ, то можно изменить химическую природу стабилизатора или повлиять на строение адсорбционного слоя, образуя на частице второй слой ПАВ из противоположно ориентированных молекул, что в конечном итоге уменьшает смачиваемость частиц средой.

Отметим, что эффективным методом понижения агрегативной устойчивости суспензий является процесс *флокуляции* [12, 14].

Тема: ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ

Лиофильные ДС в отличие от лиофобных термодинамически устойчивы [12]. Это значит, что они могут самопроизвольно образовываться и быть устойчивыми как по отношению к дальнейшему диспергированию, так и к процессу агрегации частиц. Самопроизвольное образование этих систем объясняется с точки зрения термодинамики тем, что избыток энергии, приобретаемый системой в процессе образования новой поверхности (при диспергировании или конденсации), компенсируется ее убылью в результате взаимодействия образовавшихся частиц со средой (см. § 5).

Примером лиофильных систем являются критические эмульсии, мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, многие растворы ВМС.

§ 87. Критические эмульсии

Самопроизвольное образование эмульсии (эмульгирование) можно наблюдать при определенных условиях как результат самопроизвольного диспергирования двух жидких фаз до капель определенного размера. При этом в отсутствие стабилизаторов (эмульгаторов) образуются термодинамически устойчивые (лиофильные) высокодисперсные эмульсии.

Этот процесс возможен в системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей (например, фенола и воды) при температуре смешения, близкой к критической (для этой системы $T_{кр} \approx 66^\circ\text{C}$). Как известно, при $T_{кр}$ величина $\sigma \rightarrow 0$ и происходит полное растворение двух фаз: система становится гомогенной.

Вспомним диаграмму состояния двух ограниченно растворимых жидкостей. В таких системах на диаграмме присутствует верхняя, а для многих веществ и нижняя критическая температуры смешения (это температуры, выше или ниже которых обе жидкости растворяются друг в друге неограниченно, т. е. система становится гомогенной). Рассмотрим диаграмму состояния системы с верхней критической температурой смешения, например, система фенол (м) – вода (в) (см. рис. 31.1).

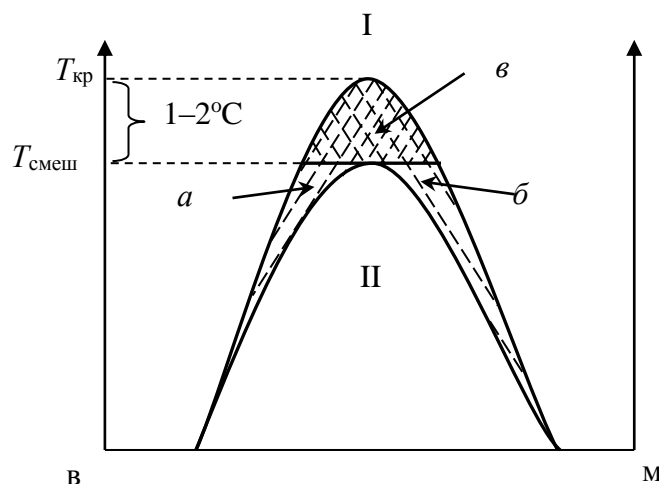


Рис. 31.1. Диаграмма состояния двух ограниченно растворимых жидкостей:
 I – область существования истинного раствора;
 II – область существования двух фаз (двух растворов);
 а – область прямых эмульсий м / в;
 б – область обратных эмульсий в / м;
 в – область существования обоих типов эмульсий

Так, в системе фенол – вода (в определенном интервале их концентраций) при комнатной температуре имеем два несмешивающихся раствора или слоя: фенола в воде и воды в феноле, которые после взбалтывания дают быстро расслаивающуюся систему (область II). При повышении температуры до значения $T_{смеш}$, близкого к $T_{кр}$, составы обеих жидких фаз (растворов $ж_1$ и $ж_2$) сближаются, и поэтому межфазное поверхностное натяжение уменьшается. Причем при $T_{смеш}$ (которая чуть ниже $T_{кр}$) величина межфазного поверхностного натяжения на границе двух растворов $\sigma_{ж_1-ж_2}$ становится настолько маленькой ($\approx 10^{-4} - 10^{-5}$ Дж/м²), что достигает величины $\sigma_{кр}$ (см. критерий Ребиндера – Щукина). В этих условиях *становится возможным самопроизвольное диспергирование (эмульгирование) без внешнего перемешивания*. В данном состоянии слабое стремление капель к слиянию уравнивается их стремлением к равномерному распределению в объеме (энтропийным фактором). Это значит, что поверхностная энергия будет скомпенсирована энтропийной составляющей [10]. Образованные в результате этого процесса лиофильные эмульсии называют *критическими*. Такие эмульсии термодинамически устойчивы, и в них каждая из фаз ($ж_1$ и $ж_2$) является насыщенным раствором одной жидкости в другой.

На рис. 31.1 видно, что область, имеющая вид серпа, – область существования критических эмульсий. Причем, в зависимости от объемного соотношения жидкостей могут получаться прямые, т. е. м / в (область а) и обратные в / м (область б) эмульсии или оба их типа (область в).

Дальнейшее повышение температуры выше $T_{кр}$ приведет к полному растворению жидкостей и образованию истинного раствора (область I), а понижение температуры ниже $T_{смеш}$ вызовет расслоение системы на две макрофазы (два раствора).

К числу лиофильных эмульсий относятся различные смазочно-охлаждающие жидкости.

§ 88. Коллоидные ПАВ

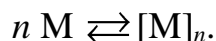
Общая характеристика коллоидных ПАВ и их отличие от истинно растворимых рассматривались ранее (см. § 25). С классификацией коллоидных ПАВ, диаграммой состояния и особыми свойствами их коллоидных растворов можно также ознакомиться в литературе [10–14, 21, 25]. К основным отличительным свойствам коллоидных ПАВ следует отнести: *способность к мицеллообразованию*, наблюдаемое в мицеллярных растворах *явление тиксотропии*, *способность к сольubilизации*, *моющее действие*.

Остановимся на механизме и термодинамике процесса мицеллообразования, а также рассмотрим принцип моющего действия и основные области практического применения коллоидных ПАВ.

§ 89. Механизм и термодинамика мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ

При увеличении концентрации коллоидного ПАВ в истинном растворе его химический потенциал $\mu_{ПАВ}$ будет увеличиваться (как из-за роста $c_{ПАВ}$, так и из-за плохого взаимодействия с растворителем). Поэтому молекулы ПАВ будут стремиться выйти на поверхность, т. е. в ту часть системы, где $\mu_{ПАВ}$ будет меньше. При этом поверхностная энергия или $\sigma_{ж-г}$ будет уменьшаться.

Как только поверхностный слой станет насыщенным молекулами ПАВ (образуется плотный адсорбционный слой из молекул ПАВ, или часток Лэнгмюра), дальнейшее увеличение $c_{ПАВ}$ приводит к «выталкиванию» молекул ПАВ в мицеллы. Простейшие сферические мицеллы представляют агрегаты из n дифильных молекул:



Число агрегации n может быть разным в зависимости от природы растворителя и ПАВ.

Через некоторое время устанавливается равновесие между молекулами ПАВ в растворе, на поверхности и в мицеллах. При этом молекулы ПАВ, собираясь в агрегаты, принимают энергетически выгодную ориентацию, при которой обеспечивается минимальное межфазное поверхностное натяжение на границе «мицелла – среда». Это значит, что дифильная молекула поворачивается к растворителю той частью, которая ближе к нему по природе, например, в водных растворах – полярной (рис. 31.2, а), а в органических растворителях – неполярной (рис. 31.2, б).

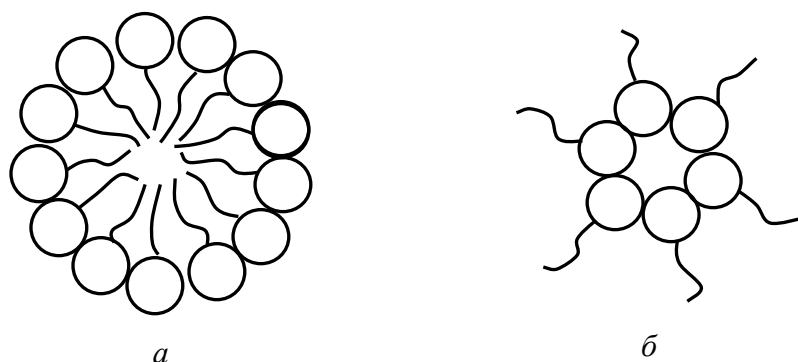


Рис. 31.2. Простейшая сферическая мицелла:
а – в полярном растворителе; б – в неполярном растворителе

Таким образом, в полярных растворителях мицелла состоит из жидкого углеводородного ядра, покрытого слоем полярных, возможно, ионогенных групп. В случае ионогенных групп на указанной границе раздела происходит образование ДЭС с двумя слоями противоположно заряженных ионов.

Мицеллообразование – процесс самопроизвольный, так как сопровождается уменьшением энергии Гиббса рассматриваемой системы. При этом основной вклад в величину и знак ΔG вносит не изменение энтальпии мицеллообразования ($\Delta H_{\text{миц}}$ хотя и отрицательна, но очень мала), а величина ΔS или энтропийный фактор. Это связано с тем, что при «выталкивании» углеводородных цепей дифильных молекул ПАВ из водной среды в мицеллы происходит разупорядочивание структуры воды: разрушаются так называемые «айсберговые» структуры или гидратные оболочки воды вокруг молекул ПАВ. Это и приводит к резкому увеличению энтропии системы ($\Delta S \gg 0$). Влияние этих факторов приводит к отрицательному значению величины ΔG процесса мицеллообразования [10, 12, 13].

Концентрация, при которой происходит образование мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования или ККМ.

Отметим тот факт, что после достижения ККМ увеличение содержания ПАВ не изменяет его концентрацию в истинном растворе: она остается постоянной и равной ККМ. Однако увеличение общего количества ПАВ в растворе сопровождается двумя процессами: ростом числа мицелл и усложнением их формы. Оба процесса приводят к переходу системы из свободно- в связнодисперсное состояние, т. е. переходу коллоидного (мицеллярного) раствора или золя в гель. Последний при определенных условиях может быть обратно переведен в золь. Такой процесс характеризует явление тиксотропии (см. § 58) или, точнее, **обратимость лиофильных мицеллярных систем** [13, 14].

С фазовой диаграммой раствора коллоидного ПАВ можно ознакомиться в следующих источниках [10, 13, 14].

§ 90. Моющее действие коллоидных ПАВ

В отличие от истинно растворимых, многие коллоидные ПАВ обладают *моющим действием* и поэтому являются основой синтетических моющих средств – *детергентов*.

Моющее действие заключается в способности удалять прилипшие к поверхности частицы загрязнений (загрязнения – это маслянистые продукты в смеси с твердыми веществами минерального и органического происхождения). Моющее действие представляет собой сложный комплекс взаимосвязанных коллоидно-химических процессов [11, 12]. В основе его лежат определенные функции ПАВ, а сам процесс состоит из следующих стадий.

- *Смачивание загрязненных мест.* Функция ПАВ: улучшение смачивания из-за понижения величины $\sigma_{ж-г}$ (см. уравнение Юнга).
- *Адсорбция на частицах загрязнений и облегчение их отрыва.* Функция ПАВ: уменьшает работу отрыва загрязнений ($A_{адт}$) (см. рис. 31.3).

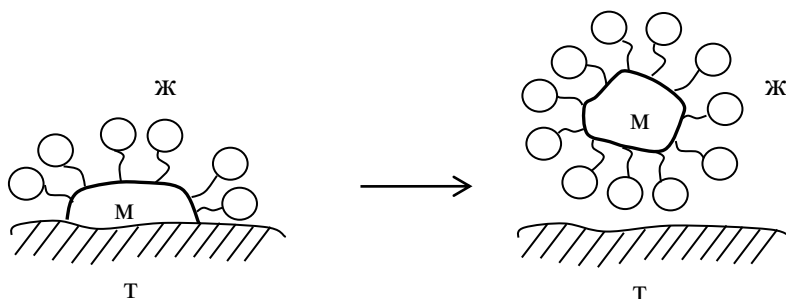


Рис. 31.3. Иллюстрация отрыва частиц (капель) загрязнений в результате адсорбции на них ПАВ

Например, для масляных загрязнений работа отрыва в соответствии с уравнением Дюпре будет включать

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{т-ж}} + \sigma_{\text{м-ж}} - \sigma_{\text{т-м}}.$$

Следует отметить, что основная функция детергентов – это уменьшение $\sigma_{\text{т-ж}}$ и $\sigma_{\text{м-ж}}$ (величина $\sigma_{\text{т-м}}$ при этом не меняется). Это и приводит к уменьшению $A_{\text{адг}}$. (Эффект понижения $\sigma_{\text{ж-г}}$, проявление которого мы наблюдаем часто в образовании пены, еще не означает, что ПАВ – хороший детергент!).

- *Диспергирование частиц загрязнений и их пептизация* (перевод в раствор). Функция ПАВ: облегчает диспергирование (см. эффект Ребиндера), рис. 31.4.

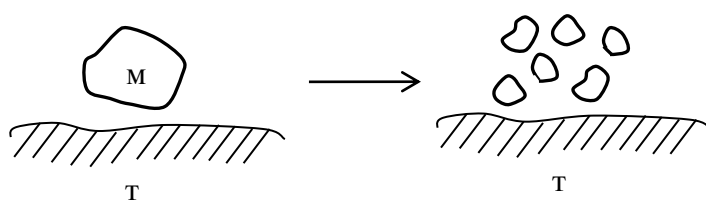


Рис. 31.4. Иллюстрация процесса диспергирования в жидкой фазе оторвавшихся от поверхности частиц (капель) загрязнений

- *Стабилизация и удержание диспергированных капель или частиц.* Процесс происходит в результате либо их солубилизации, либо образования на их поверхности адсорбционно-сольватных слоев из молекул ПАВ. В результате образуются капельки эмульсий, частицы суспензий и т. п.

- *Механическое удаление загрязнений.* Как правило, загрязнения прилипают к пузырькам пены (необязательная стадия, особенно для машин-автоматов), устойчивость которой обеспечивается присутствием ПАВ.

Итак, в основе моющего действия лежат многочисленные коллоидно-химические процессы: смачивание, адсорбция, адгезия, диспергирование, пептизация, солубилизация, эмульгирование, образование суспензий, пенообразование. Для эффективного проведения всех стадий в моющие средства, помимо ПАВ, вводят и другие компоненты, например *биодобавки*. В качестве биодобавок применяют, как правило, ферменты. Ферменты облегчают гидролиз белковых загрязнений до водорастворимых липидов.

Моющим действием, как правило, обладают анионные коллоидные ПАВ с длиной цепи ≈ 10 –18 атомов углерода. С ними конкурируют неионогенные ПАВ, содержащие этокси группу $-\text{[OCH}_2\text{-CH}_2\text{]}_m-$, где m достигает 100 [10, 12, 14].

§ 91. Практическое применение коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ находят самое широкое применение в различных отраслях промышленности, быту, сельском хозяйстве. Мировое производство ПАВ достигает более 3 кг на душу населения в год и продолжает расти. Более половины производимых ПАВ используются для бытовых целей (моющие и чистящие средства, косметика и др.), остальные – в промышленности и сельском хозяйстве.

Приведем наиболее важные области применения ПАВ:

- производство лакокрасочных материалов; ПАВ входят в состав лаков и красок и обеспечивают их тиксотропные свойства. Эти свойства позволяют наносить краску, эмали и др. на вертикальные поверхности, а при их застывании в таре вновь приводить в жидкое состояние;
- в качестве пластификаторов различных материалов (для улучшения их свойств);
- в качестве понизителей прочности при дроблении, диспергировании (эффект Ребиндера);
- в процессах флотации в качестве различных флотореагентов;
- в производстве моющих и чистящих средств;
- в качестве эмульгаторов, пенообразователей, а также веществ противоположного действия;
- в производстве бетонных смесей и других строительных материалов (улучшения их свойств);
- в пищевой промышленности: для интенсификации технологических процессов, экономии ценного пищевого сырья, улучшения качества готовых продуктов, увеличения срока хранения и т. д.

Образование мицелл и солюбилизационная способность расширили границы применения ПАВ: мицеллярный катализ, формирование биологических мембран, образование жидких кристаллов и пр.

Катионные коллоидные ПАВ давно используют в качестве бактерицидных средств, дезинфицирующих веществ, фунгицидов. Это наиболее токсичные ПАВ.

В связи с широким применением ПАВ особо актуальной является проблема очистки от них промышленных и бытовых стоков и окружающей среды. Не секрет, что многие очистные сооружения не справляются с полной очисткой сточных вод и других отходов производств от этих веществ. Попадая в реки, озера, такие ПАВ отравляют флору и фауну (доказательством их присутствия служит наличие пены у берегов и стоков). Поэтому необходимо применять такие ПАВ, которые бы сами биологически разлагались, теряя свои свойства, либо легко поддавались процессу утилизации.

Тема: КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РАСТВОРОВ

§ 92. Историческая заметка

В последние десятилетия XX в. выделилось новое научное направление – коллоидная химия ВМС. Вспомним, что своим названием коллоидная химия обязана именно растворам ВМС (растворы желатины, крахмала и т. п. изучал еще Т. Грэм), имеющим клееподобное состояние (см. § 1). Растворы ВМС, включающие в себя растворы полимеров, занимают особое место среди дисперсных систем. Эволюция взглядов на природу этих растворов представляет собой цепь открытий и отрицаний.

Первыми объектами исследований Т. Грэма были растворы высокомолекулярных соединений: желатины, крахмала, гуммиарабика и др., которые обладали устойчивостью, т. е. являлись лиофильными системами. Тогда, в 60-х гг. XIX в., никто не сомневался, что эти растворы являются объектами коллоидной химии.

Но после того, как советский физико-химик Н. П. Песков (1932 г.) выделил два основных признака всех коллоидных систем (гетерогенность и дисперсность), растворы ВМС исключили из объектов коллоидной химии. Основанием послужили термодинамическая устойчивость растворов ВМС и отсутствие гетерогенности (истинные растворы).

Лишь изучение в дальнейшем мицеллярных растворов коллоидных ПАВ, являющихся дисперсными и при этом термодинамически устойчивыми системами, позволило вновь говорить и рассматривать растворы ВМС в составе объектов коллоидной химии. Действительно, вопрос о том, возникают ли при растворении ВМС только коллоидные или только истинные растворы, некорректен. В зависимости от условий эти вещества могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Было установлено, в растворах полимеров имеет место ассоциация как внутри одной макромолекулы (переход, например, в сжатое глобулярное состояние), так и нескольких макромолекул. В обоих случаях мы имеем образования (или ассоциаты) с размерами, близкими к размерам частиц высокодисперсных систем. Поэтому в последние десятилетия коллоидная химия полимеров рассматривается как составная часть коллоидной химии [10, 12, 22].

§ 93. Краткая характеристика ВМС

К высокомолекулярным соединениям относят соединения с большой молекулярной массой от $\approx 10^4$ до нескольких миллионов.

Различают природные и синтетические ВМС. *Природные* – это белки, крахмал, целлюлоза – формируют животный и растительный мир, входят в состав пищевого сырья. Их получают в результате биохимического синтеза. *Синтетические* образуются в результате химического синтеза в процессах *полимеризации* или *поликонденсации*. Первый, как известно, представляет соединение молекул мономера без выделения побочных продуктов (полиэтилен, полипропилен и т. п.). Второй – соединение мономеров разной природы с выделением низкомолекулярных веществ.

Многие полимеры в основной или боковой цепи содержат полярные группы и в набухшем или растворенном состоянии могут диссоциировать на ионы. Такие ВМС называют *полиэлектролитами*: поликислоты, полиоснования, полиамфолиты. Примером полиамфолита являются белки.

Величина рН, при которой существует равенство положительных и отрицательных зарядов в макромолекуле белка, называется изoeлектрической точкой. В ИЭТ белки минимально растворимы.

Понятие «ВМС» является более общим и включает в себя все высокополимеры. Подробную характеристику этого класса веществ можно прочесть в специальной литературе по органической химии, а также в источниках [10–12].

§ 94. Особенности свойств растворов ВМС

Интерес к растворам ВМС обусловлен тем, что они обладают рядом свойств, характерных как для истинных, так и для дисперсных систем. Это значит, что, являясь по сути истинными (молекулярными) растворами, они проявляют свойства и коллоидных растворов [11].

Как *истинным* растворам ВМС присущи:

- самопроизвольное образование (диспергирование до отдельных молекул);
- гомогенность (однофазность);
- термодинамическая устойчивость;
- обратимость (сухой остаток ВМС в состоянии самопроизвольно переходить в раствор).

Однако размеры макромолекул, хотя бы по одному из линейных размеров, соизмеримы, а иногда и превышают размеры частиц золей. Например, молекула белка гликогена больше частицы золя Au. Поэтому для растворов ВМС характерны и многие *свойства коллоидных растворов* или лиозолей:

- малая способность к диффузии и неспособность макромолекул проходить через мембраны (см. опыты Т. Грэма);
- броуновское движение;
- рассеяние света (опалесценция);
- при определенных концентрациях образование ассоциатов молекул (размеры которых совместимы с частицами золей, эмульсий, суспензий);
- структурообразование (студнеобразование как гелеобразование в золях);
- способность к электрофорезу или электроосмосу для растворов полиэлектролитов;
- разрушение растворов ВМС под действием десольватирующих агентов (т. е. их разделение на две сплошные фазы);
- способность переходить в золь при замене растворителя.

Кроме того, растворам ВМС присущи свои *специфические свойства*, к которым, в частности, относят *набухание* и *студнеобразование*, *анизотропию вязкости* (зависимость величины данного свойства от направления движения) и некоторые др.

Поскольку растворы ВМС сочетают в себе свойства и молекулярных, и коллоидных систем, их, по предложению Жукова, часто называют «молекулярные коллоиды». Многие химики знают известное высказывание Жукова, что «человек – это ходячий коллоид».

Однако гомогенность растворов ВМС не позволяет нам говорить ни о границе раздела фаз в этих системах, ни о наличии избыточной поверхностной энергии G^s , а значит, и о величине поверхностного натяжения.

§ 95. Особенности строения и свойства макромолекул

Особенности свойств растворов ВМС во многом обусловлены строением и свойствами макромолекул. Известно, что по строению макромолекулярной цепи ВМС делятся на *линейные* (натуральный каучук, целлюлоза), *разветвленные* (крахмал) и *пространственные*, или *сшитые* (эбонит, резина) – см. рис. 32.1.

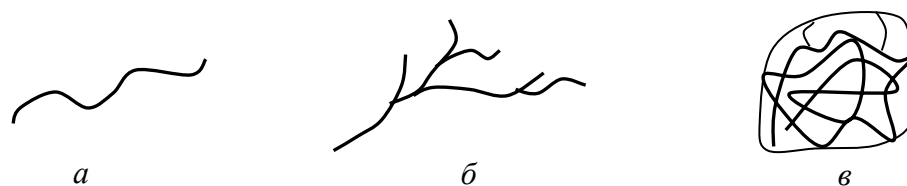


Рис. 32.1. Виды макромолекул ВМС в соответствии со строением их макромолекулярной цепи:
 а – линейные; б – разветвленные; в – пространственные

Расположение звеньев – важная, но не определяющая характеристика макромолекул. Многие свойства ВМС обусловлены не только особенностями химического строения, но и следующими причинами:

- **существованием двух типов связей:**

а) химических – между атомами в цепи (с энергией связи ≈ 100 кДж/моль и более);

б) за счет межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса: водородных, электростатических, между сегментами или цепочками (≈ 10 кДж/моль);

- **гибкостью цепей** – т. е. способностью к изменению размеров и формы макромолекулы.

Гибкость цепей макромолекулы обусловлена возможностью свободного вращения ее звеньев *без разрыва химических связей*. В результате такого вращения образуются энергетически-неравноценные формы или *конформации* [11] (не путать с конфигурацией, т. е. формой, которая образуется в результате разрыва химической связи и получением, соответственно, цис- или транс-конфигураций).

Способность к образованию конформаций – важнейшее свойство макромолекул ВМС. В процессе конформации молекула может:

а) принимать форму линейной цепи;

б) сворачиваться в клубок;

в) уплотняться и образовывать глобулу.

Размеры клубка могут изменяться из-за конформационных флуктуаций. Глобула – это частица из скрученной макромолекулы. В глобуле осуществляется связь между соседними звеньями, и она имеет постоянный размер, а ее плотность близка к плотности соответствующего ВМС. Конформации и различные состояния макромолекул ВМС обусловлены стремлением последних к самопроизвольному уменьшению энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Очевидно, что эти процессы будут протекать самопроизвольно при условии, что $T\Delta S > \Delta H$. Действительно, конформация характеризует оптимальную пространственную форму макромолекулы, отвечающую максимуму энтропии S .

§ 96. Растворение ВМС

ВМС в зависимости от природы растворителя могут давать как истинные, так и коллоидные растворы (золи). Необходимое условие для хорошего растворения полимера – его близость по природе (полярности) к растворителю. Первой стадией растворения любого полимера является процесс набухания [10, 11, 13].

Набухание – это увеличение массы и объема ВМС за счет поглощения растворителя. Набухание характеризуется *степенью набухания* α :

$$\alpha = \frac{m_{\text{ж}}}{m_0} = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V_{\text{ж}}}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где α характеризует отношение массы поглощенной жидкости $m_{\text{ж}}$ к начальной массе m_0 сухого ВМС. Соответственно, $V_{\text{ж}}$ и V_0 – объем поглощенной жидкости и объем исходного ВМС (m и V – это, соответственно, масса и объем набухшего ВМС). Часто α выражают в процентах, причем α может изменяться от десятков до тысяч процентов.

Для эритроцитов крови верблюда α составляет сотни процентов.

Для белков α может достигать $\approx 200\%$. Для природных ВМС α обычно не превышает 1600% (исключение желатина, для которой $\alpha \approx 2000\%$).

Величина α при данной T зависит от времени τ , и поэтому растворение может быть ограниченным и неограниченным. Кинетические кривые набухания, т. е. зависимость α или массы набухшего полимера m от времени τ , могут иметь вид, представленный на рис. 32.2, *а* и *б* соответственно.

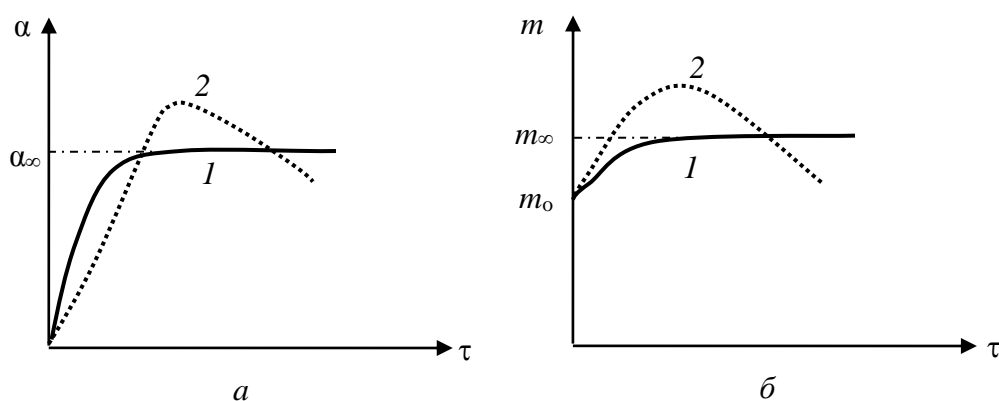


Рис. 32.2. Кинетические кривые процесса набухания:
1 – ограниченное набухание; 2 – неограниченное набухание (заканчивается полным растворением); m_0 – исходная масса полимера

В случае ограниченного набухания за некоторое время τ_{∞} достигаются предельные значения величин α_{∞} и m_{∞} , которые при данной T и количестве ВМС больше не изменяются. В этом случае, поглотив определенную массу растворителя, ВМС остается в набухом состоянии и его макромолекулы в растворитель не переходят (ВМС не растворяется).

§ 97. Термодинамика процесса растворения ВМС

Процесс растворения твердого ВМС можно разбить на следующие стадии (рис. 32.3).

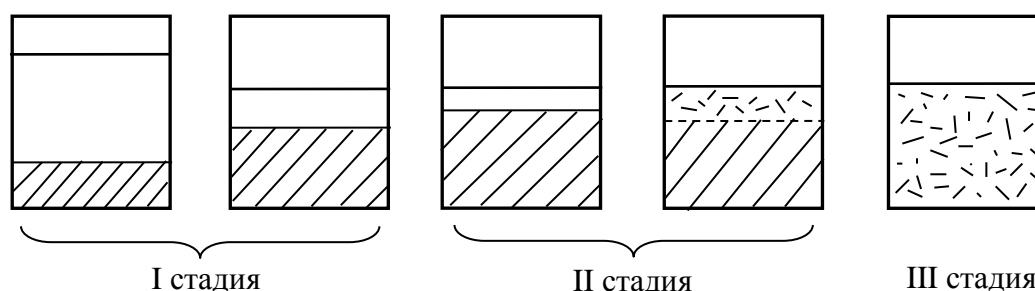


Рис. 32.3. Стадии процесса растворения ВМС:

I и II – стадии ограниченного набухания;

III – стадия растворения (неограниченного набухания)

Рассмотрим термодинамические характеристики каждой стадии.

I стадия набухания характеризуется *диффузией* молекул растворителя в решетку ВМС и сольватацией макромолекул (молекулы растворителя «раздвигают» решетку). Образуются сольватные слои или оболочки, очевидно, что в случае H_2O – гидратные. Такая вода, достаточно прочно связанная с макромолекулами, называется «связанной». Количество связанной воды определяется степенью гидрофильности макромолекул или их сегментов.

На I стадии происходит явление **контракции**. **Контракция** – это процесс увеличения объема ВМС, сопровождающийся уменьшением общего объема системы. Эта стадия протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) за счет выделения теплоты в процессе сольватации $\Delta H < 0$. Изменение энтропии на этой стадии практически не происходит ($\Delta S \approx 0$). Отрицательный знак ΔG этой стадии обусловлен *энтальпийным фактором*.

II стадия набухания характеризуется тем, что происходит основное увеличение объема и массы полимера за счет еще большего поглощения жидкости. Контракции не наблюдается. Теплота на этой

стадии не выделяется (теплота сольватации $\Delta H \approx 0$). Но в результате разрыхления сетки и частичного освобождения макромолекул увеличивается число возможных конформаций. Поэтому эта стадия сопровождается увеличением энтропии $\Delta S > 0$. Росту S способствует также вывод некоторого числа макромолекул в раствор. Следовательно, отрицательное значение ΔG второй стадии обусловлено знаком ΔS , т. е. *энтропийным фактором*.

Процесс растворения может остановиться на I или II стадии, и тогда его называют ограниченным.

III стадия – растворение – имеет место в случаях, когда макромолекулы полностью переходят в раствор и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Происходит неограниченное набухание или растворение, которое приводит к образованию истинного раствора ВМС или молекулярного коллоида.

Следует отметить, что *способность к набуханию* (и, тем более, растворению) *среди полимеров одного гомологического ряда в одном и том же растворителе уменьшается с ростом относительной молекулярной массы ВМС*. Это связано с увеличением интенсивности взаимодействия между цепями в макромолекулах и, как следствие, увеличением затрат энергии на разрушение сетки полимера [10, 12].

§ 98. Свойства студня

Образование *студня* может происходить как в результате *набухания*, так и в результате *застудневания* раствора ВМС [10–12]:



Застудневание может происходить в результате увеличения концентрации ВМС в растворе, выпаривания, охлаждения и т. д. (подобно гелеобразованию). Застудневание обусловлено появлением свободных, незащищенных сольватной (гидратной) оболочкой участков у макромолекулы, что приводит к взаимодействию между ними (это может наблюдаться не только при росте концентрации ВМС или изменении температуры, но и при действии электролитов).

Часто в литературе не делают различия между гелем, полученным из золя, и студнем, полученным из ВМС или его раствора. Рассмотрим эти различия и сходства (см. таблицу).

Сравнительные характеристики студня и геля

Свойства, характеристика	Студень из ВМС	Гель из золя (коллоидного раствора)
Каркас	Из макромолекул	Из частиц
Связь в каркасе	Химическая или водородная	Силы Ван-дер-Ваальса
Фазовое состояние	Гомогенная система	Гетерогенная система
Тиксотропия	Возможна (обратимые и необратимые разрушения)	Возможна (обратимые и необратимые разрушения)
Состояние растворителя	В связанном и свободном состоянии	В связанном и свободном состоянии
Синерезис	Сжатие каркаса макромолекул (сближение частей или сегментов)	Уменьшение расстояния между частицами фазы

Известно, что в процессе старения, нагревания и т. п. происходит сжатие каркаса студня или геля. **Явление сжатия или уменьшения объема набухшего ВМС под действием различных факторов носит название синерезиса.** В процессе синерезиса высвобождается как свободная жидкость, так и часть «связанной» [12].

Живому организму свойственно студнеобразное состояние вещества, и с возрастом его доля заметно снижается: это связано с явлением синерезиса. Синерезис является причиной появления морщин, снижения эластичности тканей у пожилого человека, различия в цвете свежего и старого мяса и т. п.

Пример живого студня – медуза, при ее высыхании остается очень маленький сухой остаток.

Одним из интересных свойств свежеполученного студня (как и геля) является способность восстанавливать свою структуру после разрушения – явление тиксотропии (например, протоплазма лимфоцитов разжижается при уколе, а затем вновь восстанавливает свою структуру).

§ 99. Некоторые свойства растворов ВМС

С точки зрения коллоидной химии растворы ВМС – лиофильные системы, т. е. они самопроизвольно образуются и термодинамически устойчивы. Например, белки даже в изоэлектрической точке сохраняют устойчивость.

Растворам ВМС присущи многие молекулярно-кинетические свойства [11]. Например, они *проявляют осмотическое давление π* , которое, как правило, выше, чем у многих лиофобных золь, но ниже,

чем у растворов низкомолекулярных соединений (НМС). Вспомним, что величина π определяется частичной концентрацией, которая в растворах ВМС может быть выше, чем у лиофобных зольей (так как первые агрегативно устойчивы), но ниже, чем в растворах НМС, при одной и той же весовой концентрации. Очевидно, что число частиц – молекул в единице объема раствора ВМС – на порядки меньше числа молекул в растворе НМС (см. § 44).

Измеренное в растворе ВМС осмотическое давление π всегда больше рассчитанного. Это связано с тем, что макромолекула ведет себя в растворе как несколько молекул меньшего размера: отдельные ее сегменты оказываются независимыми в своем тепловом движении.

Большинство растворов ВМС обнаруживают *отрицательные отклонения от закона Рауля* (общее давление $P_{\text{общ}}$ над раствором ВМС меньше, чем было бы, если бы раствор был идеальным). Это связано с хорошей сольватацией (или гидратацией) макромолекул в растворе.

Электропроводность растворов ВМС обусловлена *присутствием низкомолекулярных электролитов* или их ионов [12]. Она практически равна электропроводности растворов этих низкомолекулярных электролитов, поскольку ионы последних могут свободно передвигаться (к соответствующему электроду) между макромолекулами в растворе.

Вязкость растворов ВМС, как правило, выше вязкости коллоидных растворов тех же концентраций [10]. Вязкость раствора ВМС зависит от концентрации вещества в растворе, размера макромолекул и их конформационного состояния, температуры. Отличительной особенностью растворов ВМС является *резкое увеличение вязкости при незначительном увеличении концентрации растворенного вещества*. Например, вязкость 1% раствора каучука в бензине в 18 раз выше вязкости чистого бензина.

С другой стороны, вязкость растворов линейных макромолекул с выпрямленными звеньями и ориентированными хаотично по отношению к направлению движения выше, чем вязкость растворов с макромолекулами, имеющими форму клубка или глобул. При этом вязкость системы снижается, если линейные макромолекулы ориентированы вдоль движения. Таким образом, растворам ВМС присуща **анизотропия вязкости** (зависимость ее величины от направления движения).

Например, природные ВМС в виде планктона ориентированы вдоль движения судов и гасят перемешивание верхних слоев жидкости. В итоге, скорость движения корабля увеличивается (трение уменьшается). Таковы свойства «скользкой» воды – слезы.

Растворители, в свою очередь, влияют на конформационную форму макромолекул и, следовательно, на вязкость. Поэтому вязкость растворов одного и того же ВМС в разных растворителях может быть разной [10, 11].

На изменении вязкости раствора по сравнению с вязкостью чистого растворителя основан метод определения средней молекулярной массы ВМС (метод вискозиметрии) [11, 15].

§ 100. Устойчивость растворов ВМС

Растворы ВМС, как и истинные растворы, термодинамически (агрегативно) устойчивы. Но их можно разрушить, т. е. разделить на две макрофазы. Для этого надо уменьшить растворимость полимера, а это достигается путем разрушения или удаления сольватных оболочек в процессе **десольватации** [10, 12]. В роли десольватирующих агентов обычно используют электролиты. Однако их действие принципиально отличается от коагулирующего действия на гидрофобные коллоидные растворы или гидрозоли.

Как известно, коагуляция последних происходит при введении очень малых количеств электролита (порог коагуляции γ составляет $\approx 10^{-3}$ моль/л) и обусловлена уменьшением ζ -потенциала и сжатием ДЭС. Выделение полимера из раствора ВМС происходит при концентрациях электролита, на 3–5 порядков превышающих пороги коагуляции, и обусловлено десольватацией макромолекул. Десольватация происходит в результате связывания ионов электролита с молекулами растворителя, образующими сольватные (гидратные) оболочки макромолекул: ионы электролита «отнимают» молекулы растворителя от макромолекул. В результате десольватации макромолекулы «сворачиваются» и оседают.

Такой процесс выделения ВМС из его раствора называется **высаливание**. Очевидно, что при использовании в процессе высаливания электролитов происходит как бы борьба за растворитель между макромолекулами и ионами электролита.

Концентрация электролита, при которой наступает быстрое осаждение ВМС, называется порогом высаливания ВМС. Различные ионы обладают разной высаливающей способностью (величина, обратная порогу). Например, высаливающая способность ионов в лиотропных рядах уменьшается, так как в них с увеличением истинного радиуса уменьшается способность «связывать» среду, т. е. сольватироваться (см. § 39).

Установлено, что более сильным высаливающим действием обладают анионы, причем в лиотропном ряду это действие уменьшается (уменьшается способность к сольватации: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$).

Высаливание из водных растворов ВМС может происходить не только при добавлении электролитов, но и при добавлении органических или неорганических водоотнимающих веществ (спирт, ацетон, оксид кальция и т. п.). Известно, что большинство растворов ВМС представляют собой полидисперсные системы, т. е. смесь гомологических полимеров с различной длиной цепи и молекулярной массой (фракции). На явлении высаливания основано разделение растворов ВМС на фракции.

Например, при постепенном добавлении спирта разделяют на фракции белки. Сначала из раствора выпадают в осадок белки с большей молекулярной массой (они менее гидратированы), а затем – с меньшей. Последние лучше растворимы, т. е. больше гидратированы, и для их осаждения надо больше десольватирующего агента.

Нарушение устойчивости ВМС может происходить и при изменении рН среды или температуры. Так, диаграмма состояния раствора ВМС очень схожа с диаграммой состояния двух ограниченно растворимых жидкостей с верхней и нижней критическими температурами растворения. При понижении температуры ниже верхней $T_{кр}$ или при повышении температуры выше нижней $T_{кр}$ наблюдается расслоение раствора ВМС на две фазы (два раствора).

Примером разрушения при термическом воздействии является денатурация, которая приводит к разрушению структуры макромолекулы (например, белка) [13].

Отметим, что **процесс высаливания обратим**: после удаления осадителей и добавления растворителя к свежему осадку ВМС происходит обратный процесс – переход макромолекул в раствор.

Тема: СТАБИЛИЗАЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ РАСТВОРАМИ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ И ВМС

§ 101. Принципы стабилизации

Отличительным свойством лиофильных коллоидных систем является их *способность стабилизировать лиофобные дисперсные системы*. Стабилизирующее действие этих веществ заключается в создании

на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционно-сольватных слоев из макромолекул ПАВ или ВМС. Это приводит к резкому снижению поверхностного натяжения σ на границе частица – среда до $\sigma_{\text{крит}}$ и, как следствие, лиофилизует их поверхность.

Использование стабилизаторов этого типа вносит положительный вклад в величину расклинивающего давления Π в виде структурной $\Pi_{\text{стр}}$, адсорбционной $\Pi_{\text{адс}}$ и стерической $\Pi_{\text{стер}}$ составляющих. Стабилизированные таким образом системы могут быть агрегативно устойчивы даже при полном отсутствии электрического потенциала на поверхности, т. е. при отсутствии ДЭС. Эти системы мало чувствительны к электролитам, и коагулирующее действие электролитов подобно эффекту высаливания: сводится к десольватации частиц.

Если стабилизация осуществляется ионогенными коллоидными ПАВ или полиэлектролитами, то стабилизирующее действие обеспечивается благодаря образованию на поверхности частиц ДЭС. Это значит, что возникает электростатическая составляющая расклинивающего давления Π_e . В этом случае агрегативная устойчивость системы будет обусловлена балансом электростатической и молекулярной составляющих, которые учитываются в теории ДЛФО.

Среди рассматриваемых стабилизаторов можно выделить **2 класса** (типа):

- **щелочные мыла и детергенты**, обладающие ассиметричным строением и способные к *вертикальной ориентации* в поверхностном слое;
- **белки, полисахариды и другие ВМС** с большим количеством полярных групп, способные к *горизонтальной ориентации* на поверхности частиц фазы (желатин, казеин и др.).

Для стабилизаторов последнего типа характерно образование двухмерных гелеобразных пленок. Такие пленки обладают повышенными структурно-механическими свойствами, т. е. прочностью и упругостью (это происходит благодаря переплетению цепей или сегментов макромолекул ВМС и длинноцепочечных ПАВ).

В целом такая стабилизация дисперсных систем требует определенного времени для ориентирования на межфазной поверхности в определенном положении как молекул ПАВ, так и макромолекул ВМС. Причем формирование на поверхности частиц пленки из макромолекул ВМС происходит значительно медленнее, чем из молекул ПАВ. Таким образом, совместный процесс адсорбции и сольватации обуславливает *сложную структуру поверхностного слоя частицы*.

Стабилизирующее действие ВМС на лиофобные ДС имеет свои особенности. Например, при малом количестве ВМС устойчивость ДС

снижается. Отдельные участки одной макромолекулы могут сорбироваться на различных частицах с образованием связывающих полимерных мостиков [14]. Происходит **флокуляция**, в результате которой образуются рыхлые агрегаты или хлопья из частиц, не имеющих непосредственного контакта (флокулы). Лишь увеличение количества ВМС приводит к образованию адсорбционных слоев, обеспечивающих устойчивость частиц, а значит, и самой ДС.

Экспериментально доказано, что в отдельных случаях стабилизация достигается уже при покрытии $\approx 40\text{--}60\%$ от всей поверхности частицы, когда защитный слой еще имеет прерывистый характер. Тем не менее, часто максимальная устойчивость коллоидных систем достигается именно при образовании полного монослоя.

§ 102. Коллоидная защита

Стабилизацию лиофобных дисперсных систем с помощью ВМС называют *«коллоидной защитой»* [10, 12].

Установлено, что если к коллоидному раствору (уже стабилизированному золю) добавить ВМС, устойчивость золя резко повышается.

Например, находящиеся в крови в коллоидно-дисперсном состоянии карбонаты и фосфаты кальция, а также соли мочевой кислоты не выпадают в осадок, так как защищены ВМС белкового характера (не образуются, например, камни в почках и печени). Образование в организме, например, почечных и желчных камней, отложение солей в суставах объясняется либо недостатком защитных белковых веществ, либо нарушением их защитного действия.

Такие ВМС, как желатин, казеин, альбумин относятся к числу наиболее эффективных защитных веществ. В присутствии защитных веществ коллоидная система приобретает *свойство обратимости*, т. е. золь можно выпарить досуха, а затем вновь коллоидно растворить, добавив пептизатор или дисперсионную среду.

Например, такие лекарственные препараты, как протаргол и колларгол, – золи металлического серебра, защищенного белками, – выдерживают полное удаление дисперсионной среды. При этом бактерицидное действие этих препаратов в растворе (свойственное тяжелым металлам) не экранируется белковой оболочкой и распространяется на всю среду!

Защитное действие ВМС зависит от природы ВМС и золя. Для характеристики защитного действия различных ВМС используют такие характеристики, как *«золотое число»* и *защитное число*.

Золотое число – это минимальное количество миллиграмм (мг) стабилизатора, которое надо добавить к 10 мл красного золя Au, чтобы защитить его от коагуляции при приливании к нему 1 мл 10%-ного раствора NaCl (предотвратить посинение).

Коагуляция выражается в перемене окраски от красной к синей. Очевидно, что чем меньше золотое число, тем сильнее защитное действие стабилизатора. Например, для желатины золотое число составляет всего $\approx 0,008$ мг, а для крахмала – ≈ 20 –25 мг.

Величина «золотого числа» зависит не только от защитного действия ВМС, но и от метода получения золя Au, его концентрации, pH раствора. Поэтому определение золотого числа различных ВМС-стабилизаторов требует одинаковых указанных условий.

Для характеристики защитного действия ВМС можно использовать и коллоидный раствор Ag, гидрат окиси Fe и др. Тогда определяют соответственно «серебряное число», «железное число» и т. п.

Защитное число S показывает количество стабилизатора (в граммах или молях), требуемое для стабилизации единицы объема золя и рассчитывается по формуле

$$S = (c_{\text{стаб}} V_{\text{заш}}) / V_{\text{золь}},$$

где $c_{\text{стаб}}$ – концентрация стабилизатора (ВМС) в растворе;

$V_{\text{заш}}$ – объем раствора стабилизатора, достаточный для эффекта стабилизации (защитного действия);

$V_{\text{золь}}$ – объем коллоидного раствора (золя).

Размерность величины S составляет моль/л или г/л (объем в знаменателе характеризует объем золя).

Защитное действие ВМС трудно переоценить. Оно не только обеспечивает нормальное протекание ряда физиологических процессов в живых организмах. На этом эффекте основано производство многих материалов, лекарственных препаратов и пр.

Тема: МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 103. Понятие о мембранах и мембранных процессах

Мембранная технология – одно из ведущих направлений научно-технического прогресса.

Мембраны – это полупроницаемые перегородки или тонкие пористые пленки, пронизанные мельчайшими каналами, размер которых не превышает 10 нм. По этой причине мембраны относятся к двумерным высокодисперсным системам.

При помощи мембран можно осуществлять ряд важнейших процессов, которые называют *мембранными* [10, 11, 21, 22]. Они основаны на преимущественной проницаемости растворителя, одного или нескольких компонентов жидкой (или газовой) среды через разделительную перегородку – мембрану (см. рис. 33.1).

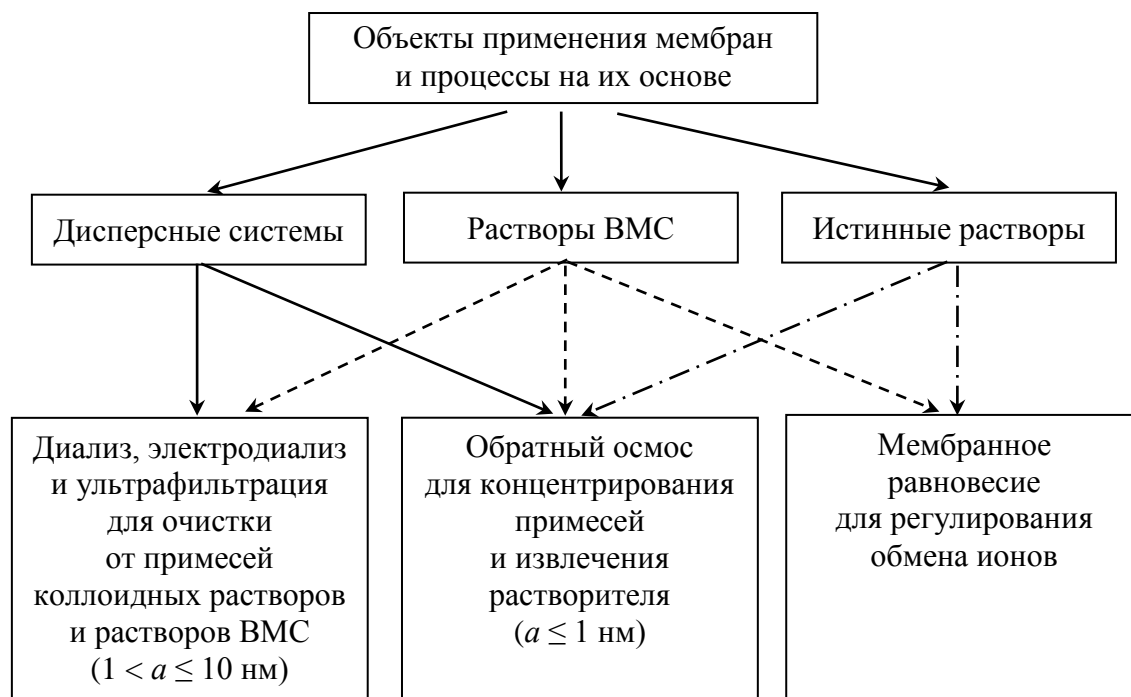


Рис. 33.1. Характеристика мембранных процессов (a – размер пор)

Мембранная технология универсальна. Она применяется для очистки и разделения газов, жидкостей, газов и жидкостей, граничащих с твердыми телами. При помощи мембран можно извлекать вещества из растворов, разделять их между собой, в том числе и такие, которые другими способами разделить невозможно или трудно.

(например, редкоземельные элементы). Мембранная технология дает возможность получать (извлекать) необходимые вещества из сточных вод (например, бор), выделять ПАВы, ВМС и многие другие вещества.

Разностороннее применение мембран в технике заимствовано у живой природы. Клетки растительных и животных организмов ограничены мембраной, толщина которой не превышает 10 нм, т. е. в тысячи раз меньше размера самой клетки. Специфическое неоднородное строение мембран позволяет регулировать обмен веществ: впускать в клетку необходимые для жизнедеятельности вещества (аминокислоты, сахара, жирные кислоты, некоторые ионы и др.) и выпускать из клетки вещества, подлежащие удалению, обеспечивая тем самым внутриклеточный обмен за счет избирательной проницаемости мембран.

§ 104. Краткая характеристика мембран

В технике применяют полимерные, ионообменные, ядерные, жидкие и динамические мембраны. В качестве материалов для мембран обычно используют полимеры: полиуретан, поливиниловый спирт, поливинилкарбонат, полиамид, полиэтилен, сложные эфиры целлюлозы и др. Кроме того, мембраны могут быть изготовлены из пористого стекла или керамики.

Один из способов длительного хранения фруктов и овощей основан на применении *газоселективных мембран*. Такие мембраны ограничивают поступление кислорода в емкость, но пропускают диоксид углерода. Содержание кислорода снижается с 21 до 2%, а диоксида углерода – увеличивается с 0,03 до 3,5%. Под таким своеобразным наркозом фрукты могут храниться несколько месяцев. Газоселективные мембраны монтируются в полиэтиленовые мешки, крышки тары, трубы буртов и в различные емкости с продукцией.

Ионообменные мембраны представляют собой композиции из высокодисперсного порошка и эластичного инертного наполнителя, который служит для фиксации порошка. Сама мембрана является дисперсной системой типа т / т. Ионит в мембране обеспечивает униполярную, т. е. по одному из видов иона – катиона или аниона, – проводимость мембраны. Такая мембрана обладает уникальной способностью избирательного извлечения ионов.

Динамические мембраны образуются при осаждении высокодисперсных раздробленных материалов (крахмал, желатин) на пористых перегородках, например, из ацетата целлюлозы. Без высоко-

дисперсных материалов перегородки не обладали бы свойствами мембран.

Жидкие мембраны представляют несмешивающуюся с водой органическую фазу, которая разделяет два водных раствора. Собственно органическая фаза и выполняет функцию мембраны. В качестве этой фазы могут быть полярные (нитробензол, хлороформ) и неполярные (бензол, предельные углеводороды, керосин) жидкости.

В последнее время с использованием ядерной технологии можно получать *ядерные фильтры* – мембраны нового поколения. Ускорение, получаемое тяжелыми ионами, масса которых превышает массу ядра гелия, может быть использовано для изготовления калиброванных сит. Своеобразные микроиглы проходят сквозь пленку облучаемого вещества (слода, стекло, полимер) и образуют каналы. Размеры их могут быть от 0,1 до 5 нм в зависимости от толщины пленки. Полученные таким образом мембраны называют ядерными фильтрами. При помощи ядерных фильтров можно получать сверхчистые вещества.

С помощью *биологических мембран* можно установить причины возникновения некоторых сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний и разработать методы их лечения, а также совершенствовать технологию создания искусственных органов в трансплантологии, иммунологии, эмбриологии и др. Биологические мембраны способствуют развитию таких направлений, как биоэнергетика и использование солнечной энергии.

Интересным использованием мембран является *мембранный катализ*, который основан на избирательном переносе через мембрану, выполняющую также функцию катализатора, вещества, участвующего в реакции. Данный вид катализа позволяет перейти к непрерывным и малостадийным процессам при производстве химических реактивов, душистых веществ, лекарственных препаратов и других продуктов высокой чистоты; при этом устраняются потери ценных материалов, уменьшается число технологических операций и количество отходов.

§ 105. Методы очистки коллоидных растворов

При любом способе получения коллоидные растворы оказываются загрязненными примесями истинно растворенных веществ (примеси в исходных материалах, избыток стабилизаторов, продукты химической конденсации и др.).

Примеси электролитов сильно понижают устойчивость золей, поэтому последние после получения очищают от присутствия ионов.

Использование мембран лежит в основе процессов очистки коллоидных растворов и растворов ВМС от низкомолекулярных примесей (молекул и ионов) [10, 11]. Удаление этих примесей осуществляется методами диализа, электродиализа, ультрафильтрации. Кроме того, мембраны используются в установках обратного осмоса. Обратный осмос, в отличие от диализа и ультрафильтрации, служит для концентрирования истинных и коллоидных растворов и извлечения растворителя.

Диализ. Среди методов очистки наиболее распространенным и важным является диализ. Этот метод был разработан еще Т. Грэмом в 1861 г. Для проведения диализа коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделен *полупроницаемой мембраной* от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой (т. е. проницаемой для молекул и ионов, но непроницаемой для частиц дисперсной фазы) мембраны применяют пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы. В результате диффузии низкомолекулярные примеси переходят во внешний раствор (из области с большей их концентрацией в область с меньшей концентрацией). Необходимый градиент концентрации поддерживают путем смены внешнего раствора. Очистка диализом может длиться несколько суток.

В настоящее время существует много усовершенствованных конструкций *диализаторов*, обеспечивающих более быстрый процесс очистки. Интенсификация диализа достигается путем:

- увеличения поверхности мембран;
- уменьшения слоя очищаемой жидкости;
- непрерывной смены или повышения чистоты внешней жидкости;
- повышения температуры (ускорение диффузии).

Кроме этого, диффузионный поток через мембрану тем интенсивнее, чем больше коэффициент диффузии в мембране, разность концентраций по обе ее стороны и чем меньше толщина мембраны.

Существует также различие в механизме диализа при использовании нейтральных или ионитовых мембран.

Электродиализ. Для интенсификации процесса очистки с помощью мембран применяют *электродиализ*. Схема установки для электродиализа (электродиализатора) представлена на рис. 33.2.

Коллоидный раствор или раствор ВМС (1) помещают между двумя полупроницаемыми перегородками (2), пропускающими ионы дисперсионной среды. В корпус вмонтированы электроды (3). **Электродиализ обусловлен миграцией ионов к соответствующему**

электроду через мембрану под действием приложенной разности потенциалов (порядка 40 В/см).

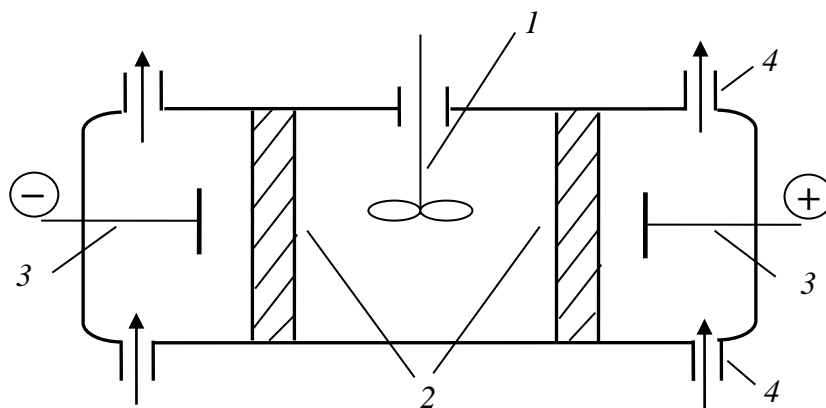


Рис. 33.2. Схема электродиализа:

1 – коллоидный раствор; 2 – мембраны; 3 – электроды;
4 – патрубки и провода для отвода жидкости

В боковых камерах находится дистиллированная вода, которая непрерывно сменяется. Очищаемый золь, находящийся в средней камере, перемешивается мешалкой. Более полное удаление низкомолекулярных примесей из жидкой дисперсионной среды обеспечивают совместным воздействием электрического поля и внешнего давления.

Электродиализ часто проводят с двумя ионообменными мембранами (катионитовой у катода и анионитовой у анода). В этом случае из среднего отделения электродиализатора, в которое вводят золь или раствор электролита, будут уходить как катионы, так и анионы. Этот вариант используется, например, для очистки гидрозолей от примесей электролитов.

Ультрафильтрация. Интенсифицировать очистку коллоидного раствора при помощи диализа можно методом ультрафильтрации.

Ультрафильтрацией называется диализ, проводимый под давлением во внутренней камере. По существу, ультрафильтрация является не методом очистки лиозолей, а лишь *методом их концентрирования*.

При диализе и ультрафильтрации очистке от примесей (концентрированию) подвергается коллоидный раствор (высокодисперсная система типа т / ж и ж₁ / ж₂) или раствор ВМС. Через полупроницаемую перегородку движутся примеси, которые находятся в растворенном виде. Размеры частиц дисперсной фазы коллоидных растворов и макромолекул относительно большие. По этой причине поры мембраны

должны пропускать примеси и задерживать коллоидные частицы и макромолекулы ВМС. В связи с этим для осуществления диализа и ультрафильтрации размер пор должен быть в пределах от 1 до 10 нм (т. е. бóльшим, чем в случае обратного осмоса).

Механизм ультрафильтрации близок к обычному фильтрованию или просеиванию, только отличается от последних размером пор мембран и тем, что мы получаем не осадок, а концентрированный лиозоль (или суспензию).

Применяя для ультрафильтрации мембраны с определенной пористостью, можно в известной мере разделить по размерам коллоидные частицы и одновременно приближенно определить их размеры. Этим способом были определены размеры частиц ряда вирусов и бактериофагов.

Интересным примером сочетания диализа и ультрафильтрации является аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Аппарат оперативным путем подключается к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце»), протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей площади мембран ($\approx 15\,000\text{ см}^2$) из крови сравнительно быстро (3–4 ч) удаляются «шлаки» – продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатин, ионы калия и т. д.).

Ультрафильтрация позволяет удалить избыток воды из фруктовых соков, сиропов и экстрактов: выход фруктовых соков из исходного продукта увеличивается до 95–99%. В молочной промышленности ультрафильтрация дает возможность получать молочные концентраты и очищать их от примесей, ускорять процесс выделки сыров и улучшать их вкусовые качества. Ультрафильтрация широко применяется для получения творога, кисломолочных продуктов, молочных каш детского питания и других подобных продуктов. В пивоваренной промышленности при помощи ультрафильтрации извлекают из пива бактерии и ВМС.

Обратный осмос. Одним из важнейших направлений применения мембранных процессов является получение жидкости без примесей (молекул, ионов) при помощи *обратного осмоса*.

Обратный осмос – это **фильтрация растворов под давлением через мембраны с еще более тонкими порами** (менее 1 нм), например, ацетатцеллюлозными. В этом случае происходит задержка не только дисперсных частиц, но и молекул и ионов в растворах электролитов.

Обратный осмос, в отличие от диализа, служит, скорее, для *концентрирования истинных и коллоидных растворов* и извлечения растворителя. Принцип обратного осмоса представлен на рис. 33.3.

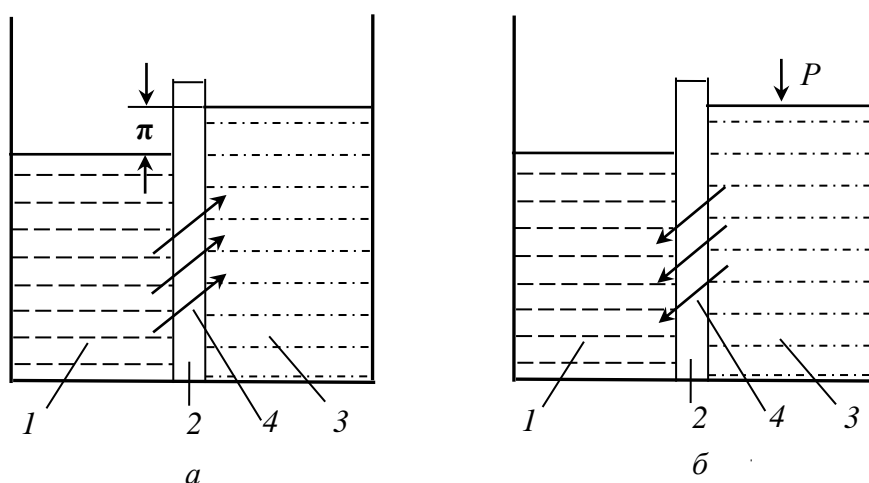


Рис. 33.3. Схема осмоса (а) и обратного осмоса (б):

- 1 – дисперсионная среда (чистая жидкость);
- 2 – мембрана (полупроницаемая перегородка);
- 3 – коллоидный или истинный раствор;
- 4 – направление потока чистой жидкости

При отсутствии внешнего давления происходил бы обычный осмос: чистая жидкость (растворитель) проникала бы через мембрану 2 в сосуд 3 (рис. 33.2, а), поднимая в нем столб раствора.

Если же со стороны дисперсной системы или раствора 3 приложить давление P , превышающее осмотическое давление π , то поток жидкости (растворителя) из области 3 будет перемещаться в область 1. Через мембрану 2 проходят только молекулы растворителя, а частицы, молекулы и ионы растворенного вещества останутся в области 3. Таким образом, содержимое области 1 будет обогащаться чистой жидкостью, а в области 3 увеличится концентрация частиц дисперсной фазы или растворенного вещества.

Направление движения жидкости 4 (см. рис. 33.2, б) при обратном осмосе противоположно направлению ее движения в случае обычного осмоса (см. рис. 33.2, а). По этой причине *движение жидкости через мембрану под действием внешнего давления* и получило название «*обратный осмос*».

Работа, необходимая для осуществления обратного осмоса $A_{ос}$, в основном расходуется на продавливание жидкости через поры полупроницаемой перегородки. Эту работу можно представить в виде

$$A_{\text{ос}} = \Delta P V,$$

где ΔP – перепад давления по обе стороны мембраны;

V – объем жидкости, прошедшей через поры мембраны.

В свою очередь, величина ΔP может быть рассчитана по формуле

$$\Delta P = P - \pi,$$

где P – давление, необходимое для преодоления сопротивления мембраны;

π – осмотическое давление.

Очевидно, что для осуществления обратного осмоса необходимо условие $P > \pi$.

Следует отметить, что механизм проницаемости при обратном осмосе значительно сложнее, чем при ультрафильтрации. В порах лиофильной мембраны находится связанная вода (если среда или растворитель – H_2O), которая уменьшает размеры пор и препятствует прохождению сильно гидратированных ионов (в то же время лиофильность мембраны способствует прохождению молекул воды).

Обратный осмос широко используется для очистки природных и технических вод, опреснения морской воды.

Осмотическое давление морской воды, содержащей 3,5% растворенных солей, составляет $25 \cdot 10^5$ Па, или примерно 25 атм. Для осуществления обратного осмоса в процессе опреснения морской воды внешнее давление P должно превышать 25 атм. Морская вода помещается в сосуд 3, в котором в дальнейшем концентрируются примеси (см. рис. 33.2, б), задерживаемые мембраной. Чистая вода проходит через мембрану и собирается в полости 1.

Опреснение морской воды при помощи мембран в 10–15 раз экономичнее по сравнению с перегонкой: по некоторым данным можно сэкономить ≈ 2440 кДж в расчете на 1 кг воды. Обратный осмос способен удалять даже из самой соленой морской воды почти 99,9% примесей. Подобная экономичность обратного осмоса позволяет резко интенсифицировать опреснение морской воды и другие процессы.

В процессе приготовления виноградных вин при использовании обратного осмоса через мембрану проходят вода и этиловый спирт, а ионы калия и винная кислота остаются в концентрате, из которого выпадает осадок примеси – винного камня. После удаления винного камня смешивают фильтрат и концентрат, что повышает стабильность продукта и увеличивает срок его хранения. В результате применения обратного осмоса происходит концентрирование яичного белка без денатурирования в нем протеинов, т. е. при сохранении необходимых качеств продукта с содержанием протеинов до 30%.

§ 106. Мембранное равновесие

Кроме очистки растворов, мембраны способствуют равновесию электролитов в присутствии частиц или ионов, размеры которых не позволяют им проникать через поры этих перегородок: возникает так называемое *мембранное равновесие*.

Мембранное равновесие Доннана (которое названо по имени его первого исследователя) имеет большое практическое значение для лучшего понимания механизмов набухания ВМС и протекания различных физиологических процессов.

Рассмотрим общий принцип установления равновесия Доннана (см. рис. 33.4).

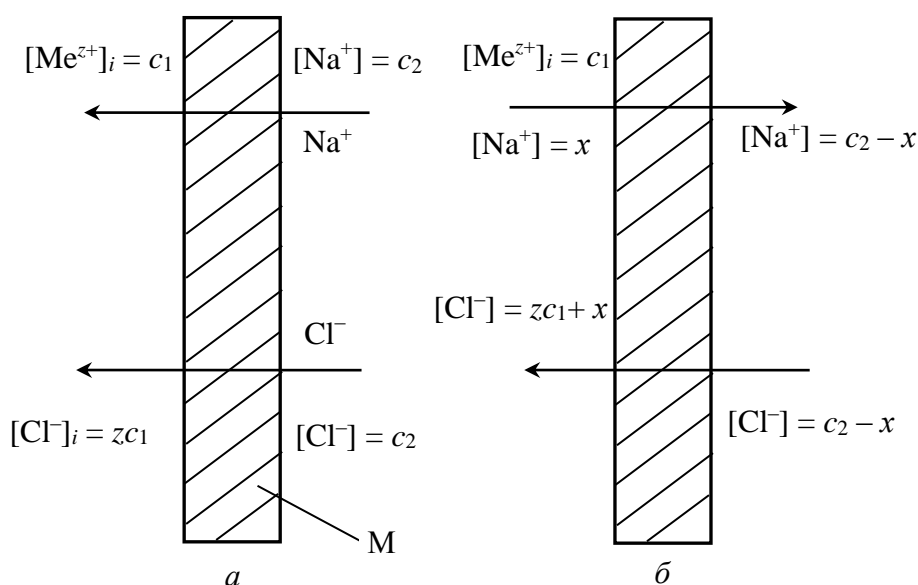


Рис. 33.4. Схема мембранного равновесия Доннана:
 а – начальное положение; б – после установления равновесия.
 М – мембрана (полупроницаемая перегородка)

По обе стороны полупроницаемой перегородки могут находиться два раствора, например MeCl_2 с концентрацией c_1 (слева) и NaCl с концентрацией c_2 (справа), причем $c_2 > c_1$. Перегородка способна пропускать ионы Na^+ и Cl^- и непроницаема для катионов Me^{z+} , размеры которых соответствуют частицам высокодисперсных систем. Если концентрация ионов Na^+ и Cl^- в растворе, находящемся справа от перегородки, будет больше, чем в растворе слева, то часть ионов Na^+ и Cl^- (см. рис. 33.3, а) пройдет через мембрану из области большей концентрации в область меньшей концентрации, т. е. справа

налево. В условиях установившегося равновесия (см. рис. 33.3, б) концентрация ионов Na^+ и Cl^- справа от мембраны уменьшится на x , слева от мембраны концентрация ионов Me^{z+} останется неизменной, а концентрация ионов Cl^- возрастет на x , и появятся ионы Na^+ с концентрацией x .

Изменение концентрации ионов Na^+ и Cl^- на величину x можно определить из условий, когда произведение концентраций диффундирующих ионов в обоих растворах одинаково, т. е.

$$(zc_1 + x)x = (c_2 - x)^2, \quad (33.1)$$

откуда и рассчитывается величина x :

$$x = \frac{c_2^2}{(zc_1 + 2c_2)}. \quad (33.2)$$

Доля электролита NaCl , которая равна x / c_2 , составляет

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{(zc_1 + 2c_2)}. \quad (33.3)$$

Для анализа уравнений (33.2) и (33.3) следует рассмотреть два крайних случая. Первый из них, когда концентрация электролита значительно превышает концентрацию коллоидного раствора, т. е. $c_2 \gg c_1$ и величиной c_1 можно пренебречь. В этих условиях из уравнения (33.3) следует

$$\frac{x}{c_2} = \frac{1}{2}. \quad (33.4)$$

Условие (33.4) означает, что электролит (NaCl) распределяется поровну по обе стороны мембраны.

Второй вариант, когда концентрация электролита незначительна, т. е. $c_2 \ll c_1$, тогда

$$\frac{x}{c_2} = 0. \quad (33.5)$$

Согласно условию (33.5), электролит практически остается в исходном положении и мембранное равновесие не проявляется.

Условия (33.4) и (33.5) подтверждаются экспериментально: так, при $c_2 / c_1 = 100$ электролит NaCl практически поровну распределяется между правым и левым растворами (49 и 51% соответственно). Когда же $c_2 / c_1 = 0,01$, то подавляющее большинство электролита (99%) остается в правой части [11, 12].

§ 107. Основные характеристики мембран и мембранных процессов

Итак, основной **принцип действия любых мембран заключается в избирательной проницаемости**, которая определяется размерами пор мембран, свойствами очищаемых систем и внешним давлением.

Эффективность мембранных процессов разделения оценивается:

- *селективностью φ* , которая может быть рассчитана по формуле

$$\varphi = \frac{(c_1 - c_2)}{c_1} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right) \cdot 100\%,$$

где c_1 и c_2 – концентрация растворенного вещества или дисперсной фазы, соответственно, в исходной системе и прошедших через мембрану. Из формулы следует, что при 100%-ной селективности мембрана пропускает только растворитель;

- *коэффициентом разделения K* :

$$K = \frac{c_{A_1} / c_{A_2}}{c_{B_1} / c_{B_2}},$$

где c_{A_1} , c_{B_1} и c_{A_2} , c_{B_2} – концентрация компонентов А и В в исходной смеси и прошедших через мембрану;

- *проницаемостью*, или удельной производительностью Π_y :

$$\Pi_y = \frac{V}{S\tau},$$

где V – объем фильтрата, т. е. смеси, прошедшей через мембрану за время τ ; S – площадь поверхности мембраны.

Проницаемость определяется количеством (объемом) фильтрата V , прошедшего за единицу времени τ через единицу площади поверхности S мембраны. Как правило, увеличение концентрации фильтруемой системы приводит к снижению проницаемости и селективности мембраны.

Выше были приведены общие характеристики основных мембранных процессов и не рассматривались подробно закономерности их протекания, влияния на их механизм различных факторов.

Отметим, что мембранная технология не только эффективнее других технологий очистки и разделения, но и требует меньших энергетических затрат для осуществления указанных процессов. Так, мембраны в обратном осмосе и ультрафильтрации позволяют проводить обезвоживание и концентрирование продукта, освобождаться от примесей, выделять необходимые вещества и очищать растворы при гораздо меньших количествах потребляемой энергии по сравнению с другими методами (испарение, замораживание, дистилляция).

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1999 (2006).
2. Физическая химия: учеб. пособие: в 2 т. / под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1995 (2001). – Т. 1–2.
3. Курс физической химии: учебник для вузов: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1970, 1973. – Т. 1–2.
4. Голиков, Г. А. Руководство по физической химии / Г. А. Голиков. – М.: Высш. шк., 1988.
5. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб. пособие / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чиждова. – Минск: БГТУ, 2013.
6. Дудчик, Г. П. Физическая химия: пособие / Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова. – Минск: БГТУ, 2008.
7. Дудчик, Г. П. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы: учеб. пособие / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2000.
8. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб.-метод. пособие / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова. – Минск: БГТУ, 2012.
9. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Высш. шк., 1991.
10. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989 (2004).
11. Зимон, А. Д. Коллоидная химия: учебник для технологических спец. вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Агар, 2001 (2007).
12. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1999.
13. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / А. И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011.
14. Поверхностные явления и дисперсные системы: лабораторный практикум / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005.
15. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986.
16. Гамеева, О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии / О. С. Гамеева. – М.: Высш. шк., 1980.

17. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

18. Зимон, А. Д. Физическая химия: учебник для технологических спец. вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000 (2003).

19. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. В. П. Никольского. – Л.: Химия, 1987.

20. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие / В. В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2005.

21. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман. – СПб.: Лань, 2003.

22. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995.

23. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – М.: Высш. шк., 1990.

24. Шутова, А. И. Задачник по коллоидной химии / А. И. Шутова. – М.: Высш. шк., 1966.

25. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия: учебник для вузов / В. В. Белик, К. И. Киенская. – М.: Академия, 2006 (2007).

26. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / под ред. С. Ф. Белевского. – М.: Высш. шк., 1979.

27. Кругляков, П. М. Физическая и коллоидная химия / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2007.

28. Зимон, А. Д. Популярная физическая химия / А. Д. Зимон. – М.: Радэкон, 2000.

29. Зимон, А. Д. Занимательная коллоидная химия / А. Д. Зимон. – М.: Радэкон, 2000.

30. Савицкая, Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем: пособие / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков, Т. А. Шичкова. – Минск: БГУ, 2013.

31. Фелленберг, Г. Загрязнение природной среды / Г. Фелленберг. – М.: Мир, 1997.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (продолжение весеннего семестра)	3
ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ	3
Лекция 1. Тема: ПОНЯТИЕ «ЭЛЕКТРОД». ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ	3
§ 1. Виды межфазных потенциалов	3
§ 2. Понятие «электрод». Механизмы возникновения электродного потенциала	4
§ 3. Причины перехода заряженных частиц	6
§ 4. Абсолютный электродный потенциал	7
§ 5. Экспериментальное определение величины относительного электродного потенциала	8
§ 6. Примеры экспериментального определения величины стандартного электродного потенциала исследуемого электрода и его знака	10
Лекция 2. Тема: ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПО УРАВНЕНИЮ НЕРНСТА.....	13
§ 7. Характеристика гальванического элемента. Принцип его работы	13
§ 8. Правила составления гальванического элемента	14
§ 9. Электродвижущая сила гальванического элемента	15
§ 10. Принцип компенсационного метода измерения ЭДС гальванического элемента	17
§ 11. Уравнение Нернста	18
§ 12. Свойства электродного потенциала.....	20
Лекция 3. Тема: ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА. ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ.....	23
§ 13. Вычисление термодинамических характеристик процесса, протекающего в гальваническом элементе.....	23
§ 14. Типы электродов	27
Лекция 4. Тема: КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ДИФфуЗИОННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ.....	35
§ 15. Принципы классификации гальванических элементов	35

§ 16. Классификация гальванических элементов по характеру суммарного процесса.....	35
§ 17. Классификация гальванических элементов по наличию или отсутствию жидкостного соединения.....	36
§ 18. Примеры различных типов гальванических элементов ...	38
§ 19. Диффузионный потенциал: причины появления и способы устранения	42
Лекция 5. Тема: ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИИ	45
§ 20. Принцип потенциометрического метода	45
§ 21. Примеры вычислений с использованием потенциометрии	46
§ 22. Понятие об электролизе	53
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	57
Лекция 6. Тема: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	57
§ 23. Цели и задачи химической кинетики.....	57
§ 24. Классификация химических реакций по кинетическим признакам	59
§ 25. Скорость реакции по реагенту	60
§ 26. Скорость реакции в целом. Связь между скоростью по веществу и скоростью реакции.....	61
§ 27. Вычисление скорости по реагенту. Кинетические кривые	63
Лекция 7. Тема: ОСНОВНОЙ ЗАКОН КИНЕТИКИ	65
§ 28. Общее представление о формальной кинетике	65
§ 29. Основной закон (постулат) химической кинетики	65
§ 30. Факторы, влияющие на скорость реакции	68
§ 31. Молекулярность элементарных реакций	69
§ 32. Связь молекулярности и порядка реакции.....	69
§ 33. Причины несовпадения молекулярности и порядка	71
§ 34. Принцип независимости протекания элементарных реакций	72
§ 35. Понятие о лимитирующей стадии	74
Лекция 8. Тема: ИНТЕГРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ.....	76
§ 36. Вывод интегрально-кинетических уравнений для элементарных гомогенных реакций, протекающих в закрытых системах при постоянной температуре.....	76
§ 37. Интегрально кинетическое уравнение для реакции n -го порядка	84

Лекция 9. Тема: МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ	87
§ 38. Общее представление о методах определения порядка реакций	87
§ 39. Интегральные методы	89
§ 40. Дифференциальные методы	93
Лекция 10. Тема: ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	96
§ 41. Влияние температуры на скорость химической реакции	96
§ 42. Способы вычисления энергии активации с использованием уравнения Аррениуса	99
Лекция 11. Тема: ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОБ ОСНОВНЫХ ТЕОРИЯХ КИНЕТИКИ	102
§ 43. Основы теории активных столкновений	102
§ 44. Источники активации	105
§ 45. Основные положения теории переходного состояния	106
Лекция 12. Тема: ЯВЛЕНИЕ КАТАЛИЗА	110
§ 46. Общая характеристика катализа	110
§ 47. Основные закономерности катализа.....	110
§ 48. Гомогенный катализ и его разновидности	115
§ 49. Особенности гетерогенного катализа	121
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ	124
Лекция 13. Тема: КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	124
§ 1. Предмет и задачи коллоидной химии.....	124
§ 2. Общие признаки объектов коллоидной химии.....	127
§ 3. Количественные характеристики дисперсных систем	128
§ 4. Качественные особенности всех дисперсных систем.....	130
§ 5. Основные типы классификации дисперсных систем.....	130
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	137
Лекция 14. Тема: ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ	137
§ 6. Понятие и свойства поверхностного слоя.....	137
§ 7. Свойства поверхности жидких и твердых тел. Поверхностное натяжение.....	139
Лекция 15. Тема: АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ	145
§ 8. Причины проявления поверхностных явлений: термодинамическое обоснование	145
§ 9. Когезионные и адгезионные взаимодействия.....	147
Лекция 16. Тема: СМАЧИВАНИЕ	151
§ 10. Характеристика явлений смачивания	151

§ 11. Уравнение Юнга	153
§ 12. Модификация твердой поверхности	155
§ 13. Уравнение Дюпре – Юнга.....	156
§ 14. Растекание. Правило Антонова	157
Лекция 17. Тема: КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	160
§ 15. Общая характеристика капиллярных явлений	160
§ 16. Искривление поверхности. Капиллярное давление	160
§ 17. Уравнение Лапласа	164
§ 18. Изменение уровня жидкости в капилляре. Уравнение Жюрена.....	166
Лекция 18. Тема: УРАВНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ КЕЛЬВИНА.....	170
§ 19. Химический потенциал чистого вещества в конденсированной фазе с искривленной поверхностью.....	170
§ 20. Уравнение Кельвина (Томсона)	172
§ 21. Научно-практическое значение уравнения Кельвина.....	175
Тема: АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ.	176
§ 22. Общая характеристика сорбционных процессов	176
АДСОРБЦИЯ НА ЖИДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	178
§ 23. Поверхностное натяжение чистой жидкости.....	178
§ 24. Поверхностное натяжение растворов	179
§ 25. Краткая характеристика ПАВ.....	180
Лекция 19. ТЕОРИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ГИББСА И ЛЭНГМЮРА	182
§ 26. Адсорбционное уравнение Гиббса.....	182
§ 27. Экспериментальное вычисление величины адсорбции по Гиббсу.....	184
§ 28. Типы изотерм адсорбции по Гиббсу.....	186
§ 29. Адсорбционное уравнение Лэнгмюра	189
§ 30. Связь между величиной адсорбции по Гиббсу и адсорбции по Лэнгмюру	191
Лекция 20. АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ.....	193
§ 31. Физическая и химическая адсорбция на твердых адсорбентах (граница т – г, т – ж).....	193
§ 32. Адсорбция газов и паров на однородной твердой поверхности. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра	194
ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТЕОРИЯХ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ (начало).....	195
§ 33. Особенности адсорбции на твердых адсорбентах с неоднородной твердой поверхностью.....	195

§ 34. Потенциальная теория Поляни.....	196
§ 35. Свойства характеристических кривых и их практическое применение	199
Лекция 21. ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТЕОРИЯХ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ (окончание).....	203
§ 36. Теория БЭТ	203
§ 37. Адсорбция на пористых твердых адсорбентах.....	207
Лекция 22. ИОННАЯ АДСОРБЦИЯ	212
§ 38. Общая характеристика процесса.....	212
§ 39. Механизм образования ДЭС на границе т – ж в результате ионной адсорбции	213
§ 40. Основы теории строения ДЭС (теория Штерна).....	216
§ 41. Факторы, влияющие на толщину диффузионного слоя λ	219
§ 42. Плоскость скольжения	220
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	221
Лекция 23. Тема: МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	221
§ 43. Методы получения дисперсных систем	221
§ 44. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	221
§ 45. Принцип седиментационного метода анализа.....	231
Лекция 24. Тема: ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	232
§ 46. Электрические свойства и электрокинетические явления	232
§ 47. Причины протекания электрокинетических явлений	234
§ 48. Экспериментальное определение величины и знака электрокинетического потенциала.....	236
§ 49. Причины несовпадения экспериментального и теоретического значений электрокинетического потенциала	237
§ 50. Практическое применение электроосмоса и электрофореза.....	238
Лекция 25. Тема: ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	239
§ 51. Реология как наука о деформациях.....	239
§ 52. Бесструктурные (свободнодисперсные) системы	240
§ 53. Структурированные (связнодисперсные) системы	242
Лекция 26. Тема: УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ...	247
§ 54. Виды устойчивости.....	247
§ 55. Общее представление о расклинивающем давлении.....	249

§ 56. Составляющие расклинивающего давления	250
§ 57. Основы теории ДЛФО	251
Лекция 27. Тема: РАЗРУШЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	255
§ 58. Виды кривой общей потенциальной энергии взаимодействия двух частиц	255
§ 59. Причины разрушения дисперсных систем.....	258
§ 60. Явление коагуляции	258
§ 61. Коагуляция гидрозолей под действием электролитов	259
§ 62. Механизмы электролитной коагуляции	260
§ 63. Закономерности электролитной коагуляции	261
§ 64. Взаимное влияние ионов на процесс коагуляции	261
§ 65. Разновидности коагуляции	262
§ 66. Скорость коагуляции. Теория быстрой коагуляции Смолуховского	263
Лекция 28. Тема: ЛИОФОБНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ	268
ЭМУЛЬСИИ.....	268
§ 67. Общая характеристика эмульсий	268
§ 68. Способы получения эмульсий	269
§ 69. Определение типа эмульсии	270
§ 70. Стабилизация эмульсий	270
§ 71. Разрушение эмульсий (деэмульгирование).....	273
§ 72. Практическое значение эмульсий	274
Лекция 29. ПЕНЫ	276
§ 73. Характеристика пен	276
§ 74. Способы получения пен	276
§ 75. Основные свойства пен	277
§ 76. Структура сухих пен.....	279
§ 77. Причины неустойчивости пен	280
§ 78. Стабилизация пен. Типы пенообразователей	281
§ 79. Пеногашение	283
Лекция 30. СУСПЕНЗИИ.....	284
§ 80. Общая характеристика суспензий.....	284
§ 81. Классификация суспензий	284
§ 82. Методы получения разбавленных суспензий	285
§ 83. Свойства разбавленных суспензий	286
§ 84. Устойчивость разбавленных суспензий	288
§ 85. Стабилизирующее действие коллоидных ПАВ и ВМС....	290
§ 86. Методы разрушения суспензий.....	292

Лекция 31. Тема: ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ	294
§ 87. Критические эмульсии	294
§ 88. Коллоидные ПАВ.....	296
§ 89. Механизм и термодинамика мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ.....	296
§ 90. Моющее действие коллоидных ПАВ	298
§ 91. Практическое применение коллоидных ПАВ.....	300
Лекция 32. Тема: КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РАСТВОРОВ	301
§ 92. Историческая заметка.....	301
§ 93. Краткая характеристика ВМС	302
§ 94. Особенности свойств растворов ВМС.....	302
§ 95. Особенности строения и свойства макромолекул.....	303
§ 96. Растворение ВМС	305
§ 97. Термодинамика процесса растворения ВМС.....	306
§ 98. Свойства студня	307
§ 99. Некоторые свойства растворов ВМС.....	308
§ 100. Устойчивость растворов ВМС	310
Тема: СТАБИЛИЗАЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ РАСТВОРАМИ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ И ВМС	311
§ 101. Принципы стабилизации.....	311
§ 102. Коллоидная защита.....	313
Лекция 33. Тема: МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ..	315
§ 103. Понятие о мембранах и мембранных процессах	315
§ 104. Краткая характеристика мембран	316
§ 105. Методы очистки коллоидных растворов.....	317
§ 106. Мембранное равновесие.....	323
§ 107. Основные характеристики мембран и мембранных процессов	325
ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	326

Учебное издание

Шичкова Татьяна Александровна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

В 2-х частях

**Часть 2. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
(V семестр обучения)**

Тексты лекций

Редакторы: *О. П. Приходько, Е. И. Гоман*

Компьютерная верстка *О. П. Приходько*

Корректоры: *О. П. Приходько, Е. И. Гоман*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.